N.T. 738

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

INSTITUTO DE FÍSICA
Serviço de Biblioteca e Informação
Tombo: 3082
22.2

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
570
INSTITUTO DE FÍSICA

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RECORRÊNCIA PARA O CÁLCULO DO GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO NO NUCLEO EM METAIS DE TRANSIÇÃO

HELENA MARIA PETRILLI

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de Mestre em Ciências.

Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)

SÃO PAULO
1985

T/FUSP
P495a
M
ex.2

537.5
P495a
M
ex 2

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do
Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Petrilli, Helena Maria
Aplicação do método de recorrência para o cálculo do gradiente de campo elétrico no núcleo em metais de transição. São Paulo, 1985.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física dos Materiais e Mecânica
Área de Concentração: Física do Estado Sólido.
Orientador: Profa. Dra. Sonia Frota Pessôa.

Unitermos: 1.Propriedades eletrônicas; 2.Interações hipe finas; 3.Metais de transição

CDU - X-7

USP/IF/ - B32/85

"Instrue-me no caminho dos teus preceitos, e meditarei nas tuas maravilhas."

Salmo 118,27

À Zoltan, Adélia, Dago e Eva

AGRADECIMENTO

As pessoas às quais aqui agradeço, sabem que moram para sempre no meu coração. Tempo é questão de preferência. Agradeço portanto, a preferência dada pelo preciosa tempo

- da Profa. Sonia Frota-Pessôa, acima de tudo, um exemplo de competência, fraternidade, paciência e dedicação a ser seguido.
- da Heloísa Nogueira de Lima, polivalente: consultora em computação, revisora de texto, ouvinte paciente e amiga solidária.
- do Prof. Frank P. Missell, que injetou sempre, à sua maneira, muito ânimo neste trabalho.
- do Jaime Duarte Júnior, demonstrando excepcional coleguismo, tão importante nesta fase de formação profissional.
- da Maria da Glória S. Jelin, que esmerou-se durante dias e noites adentro, numa verdadeira maratona, fazendo da datilograifa uma obra prática de arte.
- da Dora Izzo, que demonstrou sua amizada me ensinando que "desânimo é um vírus que a gente pega", e me apresentando à Sonia.
- do Prof. Hercílio R. Rechenberg, a quem devo toda a parte de Mössbauer deste trabalho. Um professor que realmente ensina!
- da Lena R. K. Rotenberg, que chamou a atenção para a ponte entre os trabalhos experimental e teórico que aqui aparecem.

- de toda a minha família, do Zoltan ao Joca; pelo apoio, pela cobrança de um trabalho útil à sociedade e pela propiciação de um ambiente favorável e sadio, lembrando-me, sempre, que saber não ocupa lugar.

- do Gilberto, que com compreensão e paciência infinita, estimulou esta realização. Este trabalho é nosso.

Agradeço a todos aqueles que demonstraram sua amizade colaborando para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

RESUMO i

ABSTRACT ii

I. INTRODUÇÃO 1

II. O GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO NO NÚCLEO 5

II-A. O Gradiente de Campo Elétrico no Efeito Mössbauer 5

II-B. Desenvolvimento Teórico dos Termos do Tensor GCE 18

III. ESCOLHA DA HAMILTONIANA 23

III-A. Hamiltoniana "tight-binding" Parametrizada . 24

III-B. Aproximação de Esfera Atômica (ASA) 39

IV. CÁLCULO DO GCE PARA UMA IMPUREZA DE Fe EM hcp Zr .. 59

IV-A. Cálculo da Densidade de Estados 59

IV.B. Resultados e Discussão 65

V. CONCLUSÕES 77

APÊNDICES

A. CÁLCULO EXPLÍCITO DE UM TERMO DIAGONAL E DE UM NÃO DIAGONAL DO TENSOR GCE 79

B. CÁLCULO DE UM $E_{p,q}$ DA TABELA DE SLATER-KOSTER ... 83

C. DEDUÇÃO DA EXPANSÃO DA PARTE EXTERNA DE UM ORBITAL MUFFIN-TIN LOCALIZADO NO PONTO $\vec{R}$, EM TORNO DA ORIGEM 93

D. MÉTODO DE RECORRÊNCIA 106

E. AUTOCONSISTÊNCIA PARA ATINGIR NEUTRALIDADE DE CARGA 112

REFERÊNCIAS 114

- RESUMO -

Neste trabalho apresentamos um procedimento que utiliza o método de recorrência aliado a uma Hamiltoniana LCAO parametrizada, para avaliar a contribuição dos elétrons d locais ao gradiente de campo elétrico no núcleo (GCE) em ligas de metal de transição. Esta contribuição é geralmente a dominante nestes materiais e de difícil descrição, uma vez que depende das funções de onda eletrônicas que normalmente não são conhecidas.

Usamos o método de recorrência para obter a densidade de estados local em torno do átomo considerado e determinamos a ocupação de cada orbital d deste átomo. Calculamos, então, a contribuição eletrônica ao GCE como a soma sobre os orbitais d locais das contribuições de cada orbital.

Como ilustração do procedimento sugerido calculamos a contribuição eletrônica para o GCE numa impureza de Fe colocada substitucionalmente numa rede hexagonal de Zr .

No cálculo da contribuição de cada orbital d da impureza de Fe para o GCE tomamos funções atômicas, utilizando como parte radial os resultados tabelados por Herman e Skilman por se mostrarem bem representativos na região de interesse.

Avaliamos a contribuição da rede ao GCE e verificamos neste caso, como era esperado, que a contribuição eletrônica devido aos elétrons d do Fe é dominante.

Nossos resultados se apresentaram em boa concordância com o valor experimental existente na literatura.

Uma vez que o método de recorrência não requer periodicidade este tratamento pode ser extendido para investigar a distribuição de GCE em materiais amorfos.

- A B S T R A C T -

We present here a procedure which uses the recursion method and a parametrized LCAO Hamiltonian to calculate the electric field gradient (EFG) at the nucleus in transition metal alloys. The main contribution to the EFG in these materials is generally the electronic contribution due to the local d electrons. This contribution is usually difficult to describe since it requires a detailed knowledge of the electronic wavefunction which are, normally, unknown.

The recursion method is used to obtain the local density of states and the occupation number for each of the five d orbitals in the atom considered. The electronic contribution to the EFG is then calculated as a sum over the orbitals of the one-electron contribution multiplied by the corresponding occupation number.

To illustrate the procedure proposed, we calculate the electronic contribution to the EFG at the nucleus of an Fe atom taken as a substitutional impurity in hcp Zr.

We note that the main contribution of each d orbital to the EFG at the Fe site comes from a region where the local orbital should be very similar to the atomic orbital. Therefore, we have used the radial part of the d wavefunction for atomic Fe tabulated by Herman and Skillmann, to calculate this contribution.

We have evaluated the lattice contribution to the EFG and, as suggested by the literature, we found that the main contribution is the electronic one, arising from the d electrons at the Fe site.

Our results compare well with experimental values

available in the literature.

Since the recursion method does not require periodicity, the procedure presented here can be extended to investigate the distribution of EFG at the nucleus in amorphous materials.

- CAPÍTULO I -

INTRODUÇÃO

O estudo da interação do núcleo atômico com os campos extranucleares tem sido objeto de vasta pesquisa nos últimos anos. A descoberta do momento de quadrupolo elétrico nuclear em 1935, tornou possível a utilização do núcleo como "corpo de prova" microscópico, para explorar os campos elétricos internos, prevalescentes nos sólidos e moléculas. Desde a sua descoberta em 1958, o efeito Mössbauer[1] tem sido amplamente utilizado no estudo das interações do núcleo com sua vizinhança; através da espectroscopia Mössbauer e hoje possível determinar diretamente, a menos de um sinal, o gradiente de campo elétrico no núcleo. Podemos contar hoje, com um grande número de dados experimentais registrados durante os últimos anos, referentes à medida do gradiente de campo elétrico no núcleo (GCE) em metais. A quantidade de dados disponível, tornou-se suficientemente grande, ao ponto de permitir o reconhecimento de características gerais empíricas, as quais tem fornecido testes importantes, para um melhor entendimento teórico da origem do GCE. A literatura mostra entretanto, que, maior progresso tem sido feito no campo experimental do que no teórico[2].

É usual dividir as contribuições ao GCE em metais, em duas partes : contribuição da rede e contribuição eletrônica. Dados experimentais referentes ao GCE numa impureza metal de transição em hospedeiros metal de transição, sugerem que uma forte contribuição para o GCE provenha dos elétrons localizados em torno da própria impureza[3]. Uma vez que a contribui

ção da rede é usualmente avaliada a partir dos parâmetros da rede[4] e dos fatores de antiblindagem de Sternheimer, a determinação da contribuição eletrônica, dominante nesses materiais, define o valor do GCE.

Devido à sua formulação em termos de orbitais locais, o esquema LCAO (combinação linear de orbitais atômicos) é bastante útil para o estudo da contribuição eletrônica para o GCE em metais de transição e ligas de metais de transição[5,6]. Até hoje entretanto, devido em parte, à falta de um conhecimento mais detalhado da estrutura eletrônica destes sistemas, os resultados mostraram-se apenas parcialmente satisfatórios.

Neste trabalho, apresentamos um procedimento teórico que permite avaliar, dentro de um formalismo LCAO, a contribuição eletrônica para o GCE emmetais de transição. Verificamos inicialmente que numa aproximação "tight-binding"(ou LCAO), os termos do tensor GCE podem ser colocados em função dos números de ocupação de cada orbital local d , do átomo analisado. Estes números por sua vez, podem ser determinados uma vez conhecidas as densidades de estados de cada orbital e o nível de Fermi do cristal. Para calcular a densidade de estados, usamos uma Hamiltoniana LCAO parametrizada,já que o formalismo LCAO na sua forma usual não tem se mostrado satisfatório; o esquema LCAO parametrizado, tem se mostrado bastante bom para descrever os estados d em metais de transição[7]. Neste trabalho, efetuamos também a ilustração mais simples disponível daquilo que seria uma escolha "adequada" das funções de base, através da aproximação de esfera atômica (ASA).[8] Uma vez obtida a Hamiltoniana, calculamos a densidade de estados local d por orbital através do método

de recorrência. A densidade de estados local é obtida como a soma das densidades de estado d por orbital. Os elétrons s são tratados na aproximação de elétron livre, onde uma massa efetiva é usada para simular hibridização. De posse das densidades de estados, determinamos o nível de Fermi assumindo que não haja transferência de carga entre átomos vizinhos no sólido considerado. Obtemos desta forma os números de ocupação de cada orbital, necessários para a determinação do tensor GCE. Finalmente para ilustrar o procedimento descrito acima resolvemos, motivados pela existência de dados experimentais disponíveis[9], calcular a contribuição eletrônica para o GCE numa impureza de Fe colocada substitucionalmente em hcp Zr .

Dedicamos, o Capítulo II, à uma breve descrição da espectroscopia Mössbauer e da consequente obtenção do GCE experimental. Na segunda parte deste mesmo capítulo, analisamos teoricamente os termos do tensor GCE, adotando a aproximação "tight-binding" para a descrição dos estados d locais em metais de transição. Este procedimento reduz a determinação da contribuição eletrônica para o GCE à obtenção dos números de ocupação de cada orbital.

O Capítulo III é dedicado à descrição do tratamento LCAO parametrizado, utilizado na escolha da Hamiltoniana. Dentro deste contexto abordamos, além do método "tight-binding" usual, o tratamento baseado na aproximação da esfera atômica (ASA).

Finalmente, no Capítulo IV, ilustramos o procedimento através de um exemplo específico; o cálculo do GCE numa impureza de Fe em hcp Zr . Na primeira parte descrevemos em detalhe o procedimento geral a ser adotado; na segunda parte, apresentamos e discutimos os resultados obtidos. Uma vez que

todo trabalho científico tem um pouco de romance, este não poderia fugir à regra! Todo romance é escrito em quatro partes : paixão, sofrimento, exaustão e ... conclusão. Aqui também isto acontece :

O Capítulo II revela a paixão, desafio, em se descobrir o maravilhoso mistério que acontece no âmago da matéria e que a teoria ainda não consegue de todo explicar;

O Capítulo III revela o sofrimento na busca do caminho adequado para se descrever o sistema;

O Capítulo IV revela a exaustão sofrida durante o trabalho computacional;

O Capítulo V, não poderia portanto ser outro, senão que .... "conclusões".

- CAPÍTULO II -

O GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO NO NÚCLEO

II-A. O GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO NO EFEITO MÖSSBAUER

Conforme mencionado, apresentaremos um procedimento teórico para calcular o gradiente de campo elétrico no núcleo atômico (GCE) em metais de transição. Isto nos foi motivado pelo fato de que as interações do núcleo com suas vizinhanças, num dado material, chamadas interações hiperfinas, podem ser medidas experimentalmente. Em especial, a medida do acoplamento quadrupolar, que fornece o produto do momento de quadrupolo elétrico nuclear pelo gradiente de campo elétrico no núcleo, pode ser realizada através da chamada "espectroscopia Mössbauer". É interessante, portanto, descrevermos brevemente o que é este efeito e como dele resulta o gradiente de campo elétrico. Isto é feito nesta seção. Na Seção II-b mostramos como dentro de um formalismo "tight-binding" o GCE pode ser calculado teoricamente.

O efeito Mössbauer está baseado na existência de uma probabilidade finita de que o processo de emissão (ou absorção) gama por um núcleo num sólido, ocorra sem recuo nuclear. Consideremos as transições quânticas entre dois estados do sistema complexo dado abaixo onde $\hbar\omega$ é a energia do gama envolvido :

NÚCLEO + REDE + CAMPO ELETROMAGNÉTICO

$\downarrow$ EMISSÃO γ

NÚCLEO + REDE + CAMPO ELETROMAGNÉTICO + $\hbar\omega$

Os processos Mössbauer são aqueles nos quais o estado quântico da rede não é alterado, ou seja, a variação da energia do núcleo no processo é igual à energia $\hbar\omega$ do γ emitido.

A Figura II-1 ilustra o decaimento de um núcleo de ^{57}Co em ^{57}Fe. A transição mais freqüente está assinalada na figura e ocorre com a emissão de um fóton (raio γ) de energia 14.4 keV.

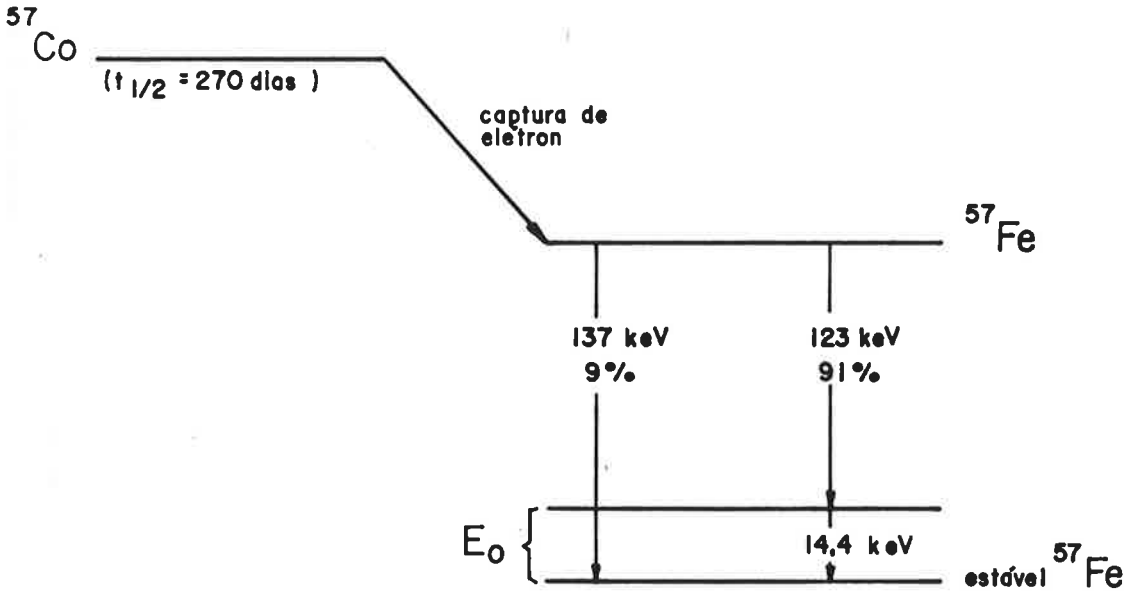


FIGURA II-1 - *Decaimento de um núcleo de* ^{57}Co *em* ^{57}Fe. *A figura mostra as duas transições possíveis deste processo e suas respectivas probabilidades de ocorrência. A mais freqüente (91% das vezes) ocorre em duas etapas sendo que na última etapa emite um* γ *de energia* E_0 = 14.4 keV.

A idéia na espectroscopia Mössbauer é utilizar uma fonte, ou seja, um material que contenha átomos cujos núcleos

irradiem fótons, como ilustrado na Figura II-1. Os raios γ emitidos pela fonte incidem sobre a amostra que queremos estudar. Esta deve conter núcleos do mesmo tipo dos encontrados na fonte e funciona como um absorvedor. Isto porque pelo efeito Mössbauer, a radiação emitida pela fonte sem recuo do núcleo, pode induzir uma transição inversa na amostra, sendo absorvida num segundo processo sem recuo conforme esquematizado na Figura II-2.

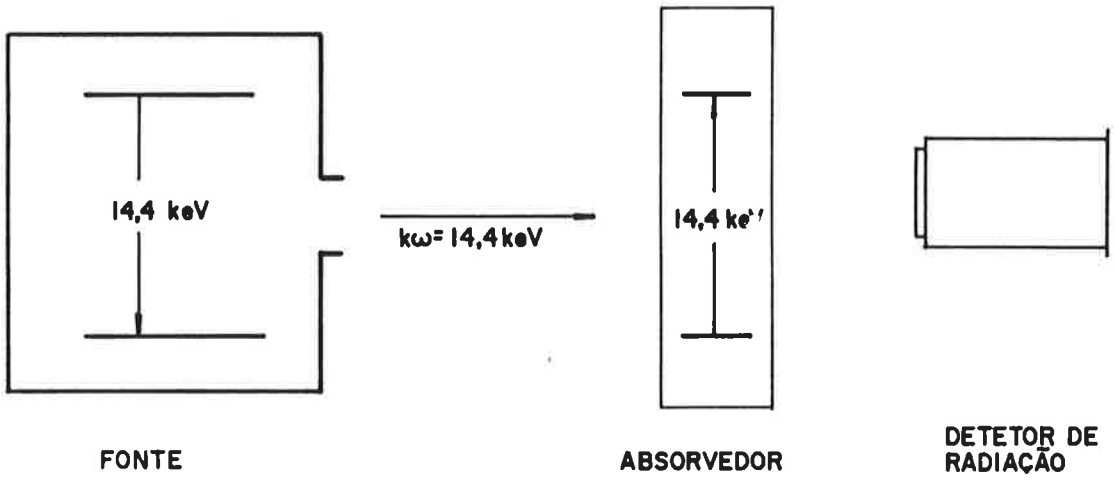


FIGURA II-2 - Esquematização de um processo Mössbauer ocorrendo numa fonte contendo núcleos idênticos aos do absorvedor. Como as amostras são iguais, temos no absorvedor a transição entre níveis nucleares inversa à que acontece na fonte. Toda vez que isto ocorre, o fóton não chega ao detector de radiação o que corresponde a uma diminuição na intensidade registrada.

No cristal os níveis nucleares se desdobram em subníveis devido à interação do núcleo com sua vizinhança. Esse desdobramento, portanto, varia dependendo do arranjo local em torno do núcleo no material. Por isto, na maior parte das aplicações, a fim de modular as energias dos níveis envolvidos na transição, uma mudança, através do efeito Doppler, na energia do raio gama é introduzida pelo movimento relativo entre fonte e absorvedor. Coloca-se, então, um detector de radiação atrás do absorvedor que registra uma diminuição em intensidade, na radiação transmitida, quando a energia do raio gama incidente coincide precisamente com a(s) energia(s) do estado excitado nuclear do absorvedor. Isto fornece o que chamamos "Espectro Mössbauer", os quais são geralmente representados como absorção (contagens) em função de velocidade. Esta velocidade pode ser convertida em energia através da relação

$$E_\gamma = E_o(1 + \frac{v}{c}) \qquad \text{(II-1)}$$

onde E_γ é a energia do fóton absorvido, E_o é a energia do gama quando a fonte está em repouso, v é a velocidade da fonte e c é a velocidade da luz no vácuo.

A velocidade Doppler desloca a energia E_γ com relação à E_o de $E_o v/c$. A fim de se dar uma idéia da ordem de grandeza deste deslocamento notemos que, para a energia E_o = = 14.4 keV e uma velocidade de 1 cm/s, $E_o v/c$ é da ordem de 10^{-7} eV. Por exemplo, se escolhermos como absorvedor um núcleo de ^{57}Fe em aço inoxidável e como fonte ^{57}Co (que decai para ^{57}Fe conforme a Figura II-1) também em aço inoxi

dável, ao vibrarmos a fonte sobre um intervalo de velocidade e contarmos o número de raios gama transmitidos através do absorvedor a cada velocidade, obteremos o espectro de uma linha da Figura III-3.a . O único pico à velocidade zero reflete o fato de que os níveis de energia da fonte e do absorvedor são idênticos, como se esperaria para átomos de ^{57}Fe em vizinhanças idênticas. Entretanto, se mantivermos a mesma fonte e mudarmos o absorvedor, um ou mais picos serão observados, nenhum dos quais em geral estará na posição de velocidade zero, como mostra a Figura II-3.b . Isso se dá porque os níveis de energia nucleares são sensíveis à vizinhança extranuclear. Desta forma, pequenas diferenças em energia dos estados da fonte e do absorvedor provenientes de interações dos núcleos com sua vizinhanças podem ser medidas. As interações hiperfinas dão origem ao deslocamento isomérico (Isomer Shift), ao desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) e ao desdobramento magnético Zeeman. A resolução em energia possível através do efeito Mössbauer é a própria largura natural do nível nuclear excitado, ou seja aproximadamente 10^{-8}eV, o que na maioria dos casos é menor do que o desdobramento hiperfino dos níveis nucleares envolvidos e pode-se assim observar transições a sub-estados individuais. As interações hiperfinas (I.S., ΔE_Q , efeito Zeeman nuclear) podem ser analisadas separadamente uma vez que seus efeitos sobre os níveis de energia são independentes. Na análise prática de um espectro é preciso ter em mente de maneira clara as diversas contribuições. No entanto como estamos interessados no efeito que envolve o GCE prosseguiremos tratando de um espectro cujos níveis nucleares apresentam apenas ΔE_Q . Notemos que, cada pico de absorção ilustrado na parte b da Figu-

ra II-3 corresponde à energia de transição, E_γ , a um sub-estado nuclear. Assim, a diferença entre as velocidades de dois picos pode ser convertida através da relação II-1, para fornecer a posição relativa em energia entre dois sub-níveis nucleares. Essa diferença é exatamente o desdobramento quadupolar ΔE_Q como será ilustrado a seguir.

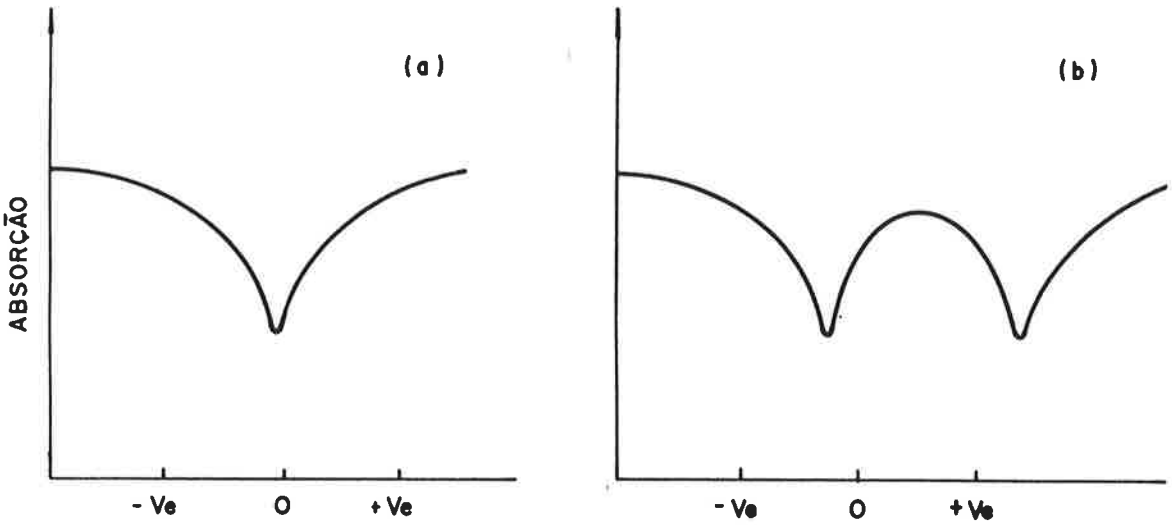


FIGURA II-3 - Picos de absorção num espectro Mössbauer segundo a esquematização da Figura II-2. Como o objetivo é verificar transições a sub-estados nucleares, um movimento relativo entre fonte e absorvedor é introduzido. Por isto o espectro é representado como absorção em função de velocidade relativa. Se as vizinhanças dos núcleos no absorvedor e na fonte forem idênticas o pico de absorção deve estar localizado na velocidade zero (parte a). Caso as vizinhanças sejam diferentes, nenhum dos picos em geral estará na velocidade zero, (parte b).

Consideremos um núcleo cuja carga elétrica total está distribuída sobre o volume nuclear com densidade $\rho(\vec{r})$ no ponto $\vec{r}$. Seja $V(\vec{r})$ o potencial eletrostático proveniente de todas as cargas no sólido que não as do núcleo em consideração. A energia da interação eletrostática entre o nucleo e as cargas que o rodeiam pode ser expressa como uma integral sobre o volume nuclear na forma :

$$U = \int \rho(\vec{r})\, V(\vec{r})\, d\vec{v}$$

Como $V(\vec{r})$ não é constante sobre o volume nuclear, é natural expandir o potencial $V(\vec{r})$ numa série de potências em torno do centro de massa nuclear e substituir $V(\vec{r})$ por esta série na integral acima. O primeiro termo desta expansão multipolar simplesmente representa a energia eletrostática de um núcleo pontual; é independente do tamanho e do formato nuclear e portanto não nos fornece nenhuma informação. Além disso, o segundo termo, ou seja, o momento de dipolo elétrico se anula em razão da simetria dos termos envolvidos [10]

Assim, analisando a interação eletrostática entre o núcleo e as cargas que o rodeiam, vemos que ao considerarmos o núcleo como não esférico e a densidade de carga como não uniforme, aparecem efeitos que são na verdade dominados pelo termo de quadrupolo elétrico dessa interação. Consideremos pois o termo quadrupolar dado por :

$$U_Q = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3} V_{ii} \int \rho(\vec{r})\left(x_i^2 - \frac{1}{3} r^2\right) d\vec{v} \qquad \text{(II-2)}$$

Aqui definimos $V_{ii} = \dfrac{\partial^2 V}{\partial x_i^2}$ e chamamos atenção para o fato de que os eixos cartesianos sempre podem ser escolhidos de forma a anular os termos não diagonais, V_{ij}, do tensor GCE. Neste trabalho, assumimos que esta escolha foi feita, sobrevivendo portanto somente os termos diagonais ou seja, $V_{ij} = V_{ii}\,\delta_{ij}$. Seguindo a literatura chamamos a quantidade $Q = \int \rho(\vec{r})(3z^2 - r^2)\,d\vec{v}$ de momento de quadrupolo do núcleo. Na verdade, numa definição mais precisa, o momento quadrupolar do núcleo é o produto eQ (e = carga do próton), entretanto é em geral utilizada a denominação "momento quadrupolar" para Q, que assim tem a dimensão de área, usualmente expresso em barns : $1b = 10^{-24} cm^2$. Se o núcleo tiver simetria esférica ($\rho(\vec{r}) = \rho(r)$), a integral se anula e a energia quadrupolar $U_Q = 0$. Assim, a integral em II-2 dá uma medida do grau de deformação do núcleo. Notemos que se $V(\vec{r})$ possuir simetria cúbica ou esférica temos $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$. Nesse caso é fácil verificar que a integral U_Q também se anula. Assim, o momento quadrupolar só interage com potenciais elétricos de baixa simetria (menor que cúbica).

O tensor V_{ii} é chamado "gradiente de campo elétrico". Notemos que esta denominação, usual na literatura e por nós seguida, ingnora o sinal (-) envolvido na definição do campo de campo elétrico $\vec{E} = \vec{\nabla} V$. O gradiente de campo elétrico na posição do núcleo pode ser criado pelos elétrons do próprio átomo ou por íons distantes. Observemos que, os elétrons s têm simetria esférica podendo portanto ser ignorados e que os outros elétrons possuem densidade nula na origem gerando um potencial que obedece à equação de Laplace, de forma que :

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \qquad \text{(II-3)}$$

Como apenas dois elementos do tensor são independentes, a informação sobre o gradiente de campo elétrico é usualmente expressa em termos de dois parâmetros, eq e η , definidos a seguir. Escolhendo os eixos tais que $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$, chamamos eq à componente $\hat{z}$ do gradiente de campo elétrico e η ao parâmetro de assimetria, dados por :

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \qquad \text{(II-4)}$$

$$eq = V_{zz} \qquad \text{(II-5)}$$

onde e , como anteriormente é a carga do próton. Convém notar que a literatura se refere tanto a V_{zz} quanto a q como o gradiente do campo elétrico (GCE).

A energia quadrupolar, na sua versão quântica é escrita como[11] :

$$H_Q = \frac{e^2 Qq}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2) \right] \qquad \text{(II-6)}$$

onde I_x , I_y , I_z são operadores de spin e I é o número quântico nuclear de spin. Notemos que núcleos em estados com com $I = 0$ ou $I = \frac{1}{2}$ tem $Q = 0$ [12]. Os autovalores de H_Q são dados por [11] :

$$E_Q = \frac{e^2Qq}{4I(2I-1)}\left[3m^2 - I(I+1)\right]\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \qquad \text{(II-7)}$$

onde $m = I, I-1, \ldots, -I$. Assim, a expressão acima para $\eta \neq 0$ e $I = \frac{3}{2}$ fornece dois valores distintos de E_Q na forma :

$$E_Q = \begin{cases} +\dfrac{e^2Qq}{4}\left(1+\dfrac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \\ \\ -\dfrac{e^2Qq}{4}\left(1+\dfrac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \end{cases} \qquad \text{(II-8)}$$

Ou seja, o nível nuclear sofre um desdobramento ΔE_Q dado pela diferença entre os dois autovalores de E_Q :

$$\Delta E_Q = \frac{e^2Qq}{2}\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \qquad \text{(II-9)}$$

A Figura II-4 ilustra o desdobramento de um nível nuclear com $I = \frac{3}{2}$ em dois subníveis com $m = \pm\frac{3}{2}$ e $\pm\frac{1}{2}$ respectivamente, referentes aos dois autovalores possíveis de E_Q. Como já vimos, ΔE_Q pode ser medido experimentalmente através do efeito Mössbauer. Por causa do desdobramento dos níveis, observamos dois picos de absorção no espectro, referentes às duas transições possíveis. Uma medida direta da diferença entre as velocidades correspondentes aos dois pi-

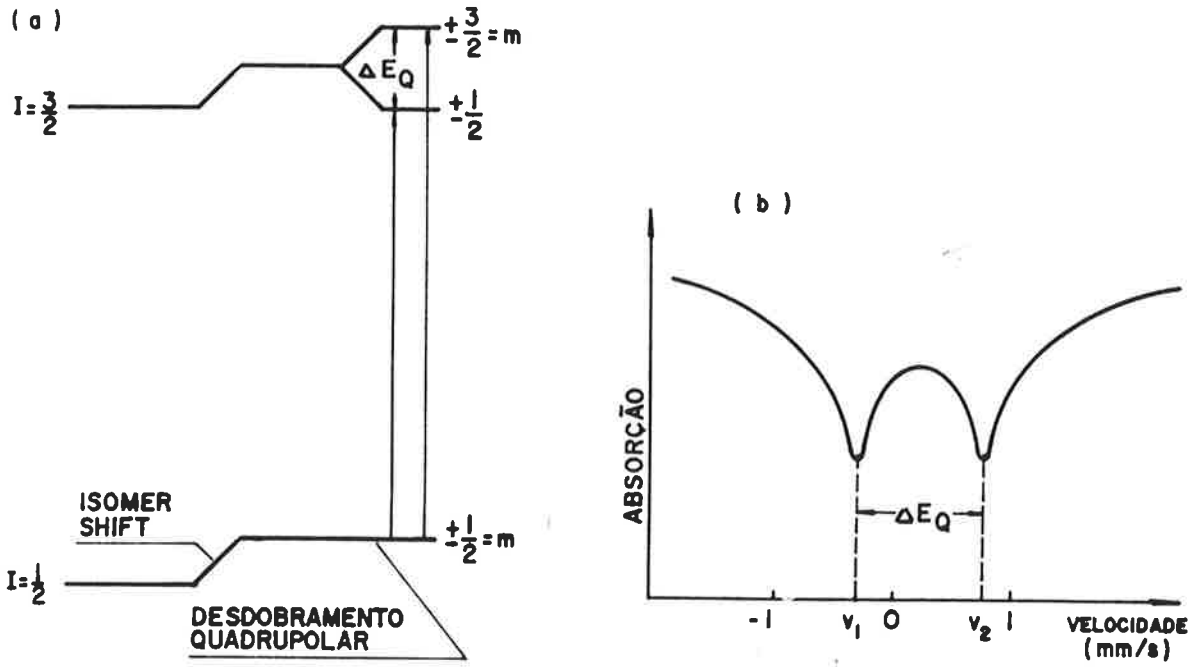


FIGURA II-4 - Na parte a ilustramos as duas transições possíveis entre os estados nucleares com $I = \frac{3}{2}$ e $I = \frac{1}{2}$ num dado sólido. O estado com $I = \frac{3}{2}$ sofreu um desdobramento em sub-estados referentes aos valores $\pm \frac{3}{2}$ e $\pm \frac{1}{2}$ de m . A parte b mostra o espectro Mössbauer para este material onde os picos de absorção correspondem às duas transições assinaladas na parte a . A diferença entre as velocidades dos dois picos pode ser convertida em energia e fornece diretamente o valor de ΔE_Q .

cos nos fornece ΔE_Q :

$$\Delta E_Q = \frac{e^2 Qq}{2}\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} = \left|v_2 - v_1\right| \frac{E_o}{c} \qquad \text{(II-10)}$$

As velocidades, v_2 e v_1, assinaladas na parte b da Figura II-4 correspondem as duas transições permitidas, esquematizadas na parte a da mesma figura, que ocorrem quando os fótons incidentes possuem energias iguais às das transições. Como o parâmetro nuclear Q é conhecido (ainda que às vezes com uma precisão apenas razoável) a medida de ΔE_Q através do efeito Mössbauer permite a determinação de $q\left[1 + \frac{\eta^2}{3}\right]^{1/2}$. Note-se que uma determinação independente de q e η não é possível.

Neste trabalho estamos interessados num material cuja simetria é hexagonal. Sendo assim, escolhendo o eixo z coincidente com a aresta c da rede haxagonal, temos $V_{xx} = V_{yy}$ e portanto $\eta = 0$. A relação II-10 para ΔE_Q fica então :

$$\Delta E_Q = \frac{e\,Q\,eq}{2} = (v_2 - v_1)\,\frac{E_o}{c} \qquad \text{(II-11)}$$

Para ilustrar a ordem de grandeza do efeito, tomemos o caso de um núcleo de Fe numa rede de Zr com simetria hexagonal. O espectro Mössbauer na impureza de Fe é conhecido, sendo $v = v_2 - v_1 = 0.66$ mm/s . Até agora trabalhamos no sistema CGS . No entanto queremos, para comparar posteriormente com os nossos resultados, obter o valor do gradiente de campo elétrico eq , em unidades de MKS , ou seja em V/m^2 . Isto pode ser feito notando-se que a expressão acima continua válida, desde que eq seja tomado no MKS com a

inclusão do termo $(4\pi\varepsilon_o)^{-1}$ na definição do potencial. Primeiramente, usando o valor conhecido da energia da transição que ocorre na fonte quando em repouso $E_o = 14.4 \times 10^3 eV$ e $c = 3 \times 10^8 m/s$, obtemos $\Delta E_Q = 5.075 \times 10^{-27} J$. Tomando o valor de Q tabelado para o Fe, $0.2 \times 10^{-28} m^2$, e expressando o GCE em termos de ΔE_Q segundo a expressão II-11, obtemos :

$$eq = \frac{2\Delta E_Q}{eQ} = 3.17 \times 10^{21} V/m^2$$

Para efetuarmos um cálculo teórico do gradiente de campo elétrico no núcleo a fim de compará-lo com o valor obtido experimentalmente da maneira acima descrita é preciso observar que temos para ele várias contribuições que são usualmente classificadas como abaixo :

1) Contribuição devida a cargas externas ao átomo (por exemplo, cargas iônicas da rede) à qual chamamos q_{ion}. Se a simetria da rede for cúbica $q_{ion} = 0$.

2) Contribuição dos elétrons pertencentes ao próprio átomo, denominados q_{el}. Se a carga eletrônica tiver simetria esférica $q_{el} = 0$. Portanto, camadas cheias não contribuem diretamente para q_{el} (existe apenas uma contribuição indireta descrita no item 3 abaixo).

3) Contribuição devida à distorção (polarização) dos orbitais das camadas cheias internas ao átomo, sob influência das cargas externas (iônicas ou eletrônicas). Esta contribuição é proporcional ao próprio gradiente de campo elétrico das cargas externas. A constante de proporcionali-

lidade depende de R , fator de blindager de Sternheimer e de γ fator de antiblindagem, onde $0 < |R| < 1$. Tanto γ como R dependem do átomo em questão e podem ser positivos ou negativos.

Assim, o gradiente de campo elétrico no núcleo eq pode ser escrito como :

$$eq = (1 - R)eq_{el} + (1 - \gamma_\infty)eq_{ion} \qquad \text{(II-13)}$$

Em geral, contribuição da rede a este tensor, $(1 - \gamma_\infty)eq_{ion}$ em metais de transição é substancialmente menor que a contribuição eletrônica[3] (no caso abordado neste trabalho ela é dez vezes menor como será visto na Seção IV-B. Desta forma, por simplicidade e conveniência, passamos a nos referir à contribuição eletrônica para o gradiente de campo elétrico no núcleo, como simplesmente gradiente de campo elétrico no núcleo (GCE).

II-B. DENSENVOLVIMENTO TEÓRICO DOS TERMOS DO TENSOR GCE

Nesta seção procuraremos analisar teoricamente a contribuição eletrônica ao tensor gradiente de campo elétrico definido na seção anterior, colocando seus termos em função do número de ocupação dos orbitais d do átomo de metal de transição considerado.

As propriedades eletrônicas dos metais de transição são, em geral, caracterizadas pelos elétrons d de valência, embora os estados d possuam energias comparáveis à dos estados de valência s . Isto será discutido detalhada

mente na Seção IV-A. Observemos também que, como o orbital s possui simetria esférica, não contribui diretamente para o GCE que queremos calcular neste trabalho. Notemos entretanto, que os elétrons d são fortemente localizados, o que torna viável a representação da estrutura eletrônica de metais de transição num formalismo "tight-binding" parametrizado conforme descrito na Seção III-A. Neste tratamento, os estados d são expandidos em termos de uma base dada pelos cinco orbitais d em cada átomo. Estes orbitais são soluções da equação de Schroedinger, obtidas utilizando-se um potencial esfericamente simétrico, e são usualmente escritos como o produto de uma parte radial que varia com a distância ao núcleo por uma parte angular dada em termos dos ângulos polares θ e ψ. A função radial $\chi(r)$ para os cinco orbitais d é a mesma, variando apenas a parte angular. Na Tabela II-1 apresentamos a representação dos cinco orbitais d através das funções reais ϕ_λ, onde o índice λ denota a dependência angular quando transformada em coordenadas cartesianas. Como no cristal os orbitais associados aos elétrons d são distorcidos, da configuração esférica, pela presença dos átomos vizinhos, origina-se uma contribuição ao GCE devida aos elétrons d em torno do átomo considerado. Esperamos portanto que no metal de transição, o número de ocupação de cada um dos orbitais locais varie de acordo com sua vizinhança, dependendo da simetria do orbital. É razoável pensarmos, que o GCE seja constituido pelo produto entre a contribuição de um elétron (GCE produzido por um elétron no orbital considerado) e o número de ocupação de cada orbital, tomando-se então a soma sobre todos os orbitais d. Amaral et. al[6] mostraram teoricamente que no caso de uma rede com

T A B E L A II-1

Funções de onda reais normalizadas para cada um dos cinco orbitais d. A constante de renormalização é $A=\sqrt{15/16\pi}$ *e* $\chi(r)$ *é a parte radial.*

ORBITAL	FUNÇÃO DE ONDA
ϕ_{xy}	$A\chi(r)\,\mathrm{sen}^2\theta\,\mathrm{sen}\psi\cos\psi$
ϕ_{yz}	$A\chi(r)\,\mathrm{sen}\theta\cos\theta\,\mathrm{sen}\psi$
ϕ_{zx}	$A\chi(r)\,\mathrm{sen}\theta\cos\theta\,\mathrm{sen}\psi$
$\phi_{x^2-y^2}$	$A\chi(r)\,\mathrm{sen}^2\theta(\cos^2\psi-\mathrm{sen}^2\psi)$
$\phi_{3z^2-r^2}$	$A\chi(r)\,(3\cos^2\theta-1)$

simetria hexagonal, uma vez conhecido o número de ocupação, n_λ, de cada orbital d do átomo considerado, os termos V_{ij} do tensor GCE podem ser escritos na forma :

$$V_{ij} = \sum_{\lambda=1}^{5} n_\lambda < \phi_\lambda \left| \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \left\{ \frac{e}{4\pi\varepsilon_o r} \right\} \right| \phi_\lambda > \qquad \text{(II-14)}$$

onde x_i corresponde às coordenadas x, y e z, o índice λ indica o orbital (xy, yz, zx, x^2-y^2, $3z^2-r^2$) e $(4\pi\varepsilon_o)^{-1} = 8.988 \times 10^9 \mathrm{N\ m^2/C^2}$ é introduzido já que estamos usando, por conveniência, o sistema MKS. Como os eixos principais foram escolhidos de forma que o eixo $\hat{c}$ da hexagonal coincida com o eixo $\hat{z}$ do sistema, por simetria, os elementos não

diagonais do tensor GCE se anulam. Para ilustrar este ponto, um cálculo específico é feito no Apêndice A. Os termos diagonais podem ser calculados lembrando as relações entre coordenadas cartesianas e esféricas. Para o termo relacionado com V_{xx} temos por exemplo :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{-e}{4\pi\varepsilon_o r}\right) = \frac{-e}{4\pi\varepsilon_o}\left(\frac{3x^2}{r^5} - \frac{1}{r^3}\right) = \frac{-e}{4\pi\varepsilon_o}\,\frac{1}{r^3}\,(3\mathrm{sen}^2\theta\cos^2\psi - 1) \tag{II-15}$$

Assim, os termos não diagonais tomam a forma :

$$V_{xx} = \frac{-e}{4\pi\varepsilon_o}\sum_{i=1}^{5} n_i < \phi_i \left| \left(\frac{3\mathrm{sen}^2\theta\cos^2\psi - 1}{r^3}\right) \right| \phi_i > \tag{II-16}$$

$$V_{yy} = \frac{-e}{4\pi\varepsilon_o}\sum_{i=1}^{5} n_i < \phi_i \left| \left(\frac{3\mathrm{sen}^2\theta\,\mathrm{sen}^2\psi - 1}{r^3}\right) \right| \phi_i >$$

$$V_{zz} = \frac{-e}{4\pi\varepsilon_o}\sum_{i=1}^{5} n_i < \phi_i \left| \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}\right) \right| \phi_i >$$

onde, por não haver mais possibilidade de confusão, trocamos o índice λ por i na soma. Substituindo as formas normalizadas da Tabela II-1 nas equações II-16 e integrando a parte angular como exemplificado no Apêndice A, obtemos para os termos diagonais :

$$V_{xx} = \frac{-eI}{4\pi\varepsilon_o}\left\{\frac{2}{7}n_{xy} - \frac{4}{7}n_{yz} + \frac{2}{7}n_{zx} + \frac{2}{7}n_{x^2-y^2} - \frac{2}{7}n_{3z^2-r^2}\right\}$$

$$V_{yy} = \frac{-eI}{4\pi\varepsilon_o}\left\{\frac{2}{7}n_{xy} + \frac{2}{7}n_{yz} - \frac{4}{7}n_{zx} + \frac{2}{7}n_{x^2-y^2} - \frac{2}{7}n_{3z^2-r^2}\right\} \quad \text{(II-17)}$$

$$V_{zz} = \frac{-eI}{4\pi\varepsilon_o}\left\{-\frac{4}{7}n_{xy} + \frac{2}{7}n_{yz} + \frac{2}{7}n_{zx} - \frac{4}{7}n_{x^2-y^2} + \frac{4}{7}n_{3z^2-r^2}\right\}$$

onde $I = \int_0^\infty \frac{\chi^2(r)}{r}\,dr$.

A integral I será calculada numericamente, sendo a escolha da função radial $\chi(r)$ discutida na Seção IV-B. Uma vez que os termos do tensor GCE podem ser escritos na forma dada acima, dedicaremos o resto deste trabalho à obtenção dos números de ocupação de cada orbital, notanto porém que para isto é necessário especificar qual é o material estudado.

- CAPÍTULO III -

ESCOLHA DA HAMILTONIANA

No capítulo anterior, mostramos como é possível calcular o GCE em metais de transição, uma vez conhecido o número de ocupação de cada orbital d . Como é sabido, o número de ocupação é dado pela integral até a energia de Fermi, da densidade de estados para cada orbital. Assim, o problema foi reduzido à determinação da energia de Fermi e da densidade de estados local, para o átomo enfocado. Este capítulo é dedicado à discussão da Hamiltoniana que bem descreve as propriedades eletrônicas dos metais de transição nesse contexto, sendo portanto adequada para o cálculo da densidade local de estados.

Frequentemente podemos expressar matematicamente a nossa intuição física de que o sólido seja meramente um conjunto de átomos colocados juntos e que interagem entre si, através da representação das anto-funções como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO). Como é bem conhecido na literatura[7], nos metais de transição as bandas de energia provenientes dos níveis atômicos d são relativamente estreitas, localizando-se dentro de uma banda larga, tipo elétron livre, em geral atribuída aos elétrons s . A descrição mais simples e que adotaremos aqui é tratar os "elétrons d " e os "elétrons s " como entidades distintas desprezando hibridização s - d . Os "elétrons s " são assumidos então como elétrons (quase) livres enquanto os cinco estados d são combinados em bandas de forma LCAO. Esta descrição entretanto, merece um pouco mais de atenção, uma vez que o cálculo de estrura de bandas, a partir de primeiros princípios, pelo método

LCAO pode se tornar extremamente complicado, não levando em geral a bons resultados, sendo,portanto, de pouca utilidade prática. No entanto, se possuírmos a partir de computação mais precisa, alguma informação sobre as bandas do material, por exemplo as energias nos pontos de alta simetria na zona de Brillouin, podemos ajustar alguns parâmetros e interpolar o resto das bandas de energia, construíndo assim um esquema LCAO parametrizado, que produz, em geral, resultados bem melhores que o LCAO usual.

Na sua forma mais crua, LCAO fornece o método "tight-binding", mas LCAO no presente contexto é muito mais abrangente, envolvendo o uso de quaisquer estados de base do tipo atômico (orbitais localizados provenientes de potenciais esféricos que não necessariamente o potencial atômico)apropriadamente selecionados. Utilizaremos aqui, indistintamente, as denominações "tight-binding" ou LCAO .

Dividimos, assim, este capítulo em duas partes: na primeira descrevemos detalhadamente o método "tight-binding" e ilustramos a parametrização da Hamiltoniana em termos de integrais moleculares; na segunda, ilustramos uma generalização do procedimento LCAO, tomando como base orbitais "muffin-tin" na aproximação de esfera atômica (ASA). Este procedimento, mais preciso que o LCAO usual, recai também numa Hamiltoniana tipo LCAO parametrizável; os parâmetros entretanto, têm, neste caso, um significado diferente do encontrado no LCAO usual.

III.A. HAMILTONIANA "TIGHT-BINDING" PARAMETRIZADA

A aproximação "tigh-binding" trata dos casos nos

quais o "overlap" das funções de onda atômicas é suficiente para requerer correções à figura de átomos isolados, mas não tão grande ao ponto de tornar a descrição atômica completamente irrelevante.

No desenvolvimento da aproximação "tight-binding", nós assumimos que na vizinhança de cada ponto da rede, a Hamiltoniana do cristal periódico todo, H , possa ser aproximada pela Hamiltoniana H_{at} de um único átomo localizado no ponto da rede e correções na forma :

$$H = H_{at} + \Delta U(\vec{r}) \qquad \text{(III-1)}$$

Aqui $\Delta U(\vec{r})$ contém todas as correções ao potencial atômico requeridas para reproduzir o potencial periódico total do sólido e $\vec{r}$ denota a distância à origem. Por exemplo, se H_{at} se refere ao átomo que denominamos 1 , ou seja, $H_{at} = E_{c1} + U(r_1)$ onde E_{c1} e $U(r_1)$ são respectivamente os operadores energias cinética e potencial deste átomo, temos :

$$\Delta U(\vec{r}_1) = \sum_{i \neq 1} U(\vec{r}_i) \qquad \text{(III-1.a)}$$

Procuramos soluções para a equação de Schroedinger do cristal que retenham a forma geral de Bloch.

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{K}.\vec{R}} \phi(\vec{r} - \vec{R}) \qquad \text{(III-2)}$$

onde $\vec{R}$ são os vetores de translação da rede e N é o número de átomos no cristal. A função $\phi(\vec{r} - \vec{R})$ associada ao á-

tomo na posição $\vec{R}$, não é necessariamente um estado atômico estacionário desse átomo. Assumimos, entretanto, que os auto-estados da Hamiltoniana atômica são bem localizados, isto é, se $\phi_n(\vec{r})$ é um nível ligado de $H_{at}(H_{at} + \phi_n = E_n\phi_n)$, $\phi_n(\vec{r})$, deve ser muito pequena quando r ultrapassa uma distância da ordem da constante da rede. Na aproximação "tight-binding" esperamos que o produto $\Delta U(\vec{r})\ \phi_n(\vec{r})$ seja muito pequeno e portanto esperamos que $\phi(\vec{r})$ seja muito próxima à função de onda atômica $\phi_n(\vec{r})$ (n indica o tipo do orbital considerado) ou a funções com as quais $\phi_n(\vec{r})$ é degerada. Baseados nesta expectativa, supomos que $\phi(\vec{r})$ possa ser expandida num número relativamente pequeno de funções de onda atômicas :

$$\phi(\vec{r}) = \sum_n b_n\ \phi_n(\vec{r}) \qquad \text{(III-3)}$$

Procuramos portanto uma solução da equação de Schroedinger para o cristal na forma :

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \sum_{\vec{R}} b_n\ e^{i\vec{K}.\vec{R}}\ \phi_n(\vec{r} - \vec{R}) \qquad \text{(III-4)}$$

Nosso problema agora, é encontrar o melhor conjunto de coeficientes $b_n(\vec{K})$ que representam $\psi(\vec{r})$ em termos de $\{\frac{1}{\sqrt{N}} \times e^{i\vec{K}.\vec{R}}\ \phi_n(\vec{r} - \vec{R})\}$. Escrevendo explicitamente $\psi(\vec{r})$, a equação de Schroedinger para o cristal é dada por :

$$H\left[\sum_n \sum_{\vec{R}} \frac{b_n}{\sqrt{N}}\ e^{i\vec{K}.\vec{R}}\ \phi_n(\vec{r} - \vec{R})\right] = E\left[\sum_n \sum_{\vec{R}} \frac{b_n}{\sqrt{N}}\ e^{i\vec{K}.\vec{R}}\ \phi_n(\vec{r} - \vec{R})\right]$$

(III-5)

Multiplicando escalarmente a expressão acima por $\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}'} \times e^{i\vec{K}.\vec{R}'} \phi_m(\vec{r} - \vec{R}')$ e notando que numa estrutura com um átomo por cela primitiva, o resultado da soma sobre todos os vizinhos localizados nos pontos $\vec{R}'$ para cada R é o mesmo, substituímos a dupla somatória $\sum_{\vec{R},\vec{R}'}$ pela somatória em $\vec{R}$ vezes o número de átomos N e escrevemos a expressão para o ponto $\vec{R}' = 0$ sem nenhuma perda de generalidade obtendo :

$$\sum_n \left[\sum_{\vec{R}} \int \phi_m^*(\vec{r})\, H\, \phi_n(\vec{r} - \vec{R})\, e^{i\vec{K}.\vec{R}} d\vec{r} \right] b_n = E \sum_n \left[\sum_{\vec{R}} \int \phi_m^*(\vec{r})\, \phi_n(\vec{r} - \vec{R})\, e^{i\vec{K}.\vec{R}}\, d\vec{r} \right] b_n \qquad \text{(III-6)}$$

Na notação matricial, a expressão acima é escrita como :

$$H\, b = E(\vec{K})\ \$\, b \qquad \text{(III-7)}$$

onde b é um vetor coluna com elementos dados pelos coeficientes b_n e definimos a matriz de superposição \$ e a matriz Hamiltoniana H , cujos elementos são dados respectivamente por :

$$\$_{mn} = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}.\vec{R}} \int \phi_m^*(\vec{r})\, \phi_n(\vec{r} - \vec{R})\, d\vec{r} \qquad \text{(III-8)}$$

$$H_{mn} = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{K}.\vec{R}} \int \phi_m^*(\vec{r})\, H\, \phi_n(\vec{r} - \vec{R})\, d\vec{r} \qquad \text{(III-9)}$$

Para que a expressão III-7 seja sempre verdade (uma equação de autovalor) é necessário e suficiente que $E(\vec{K})$ seja solução da equação :

$$\det \left| H - E(\vec{K})\, \$ \right| = 0 \qquad \text{(III-10)}$$

A resolução da equação acima fornece as expressões LCAO para os autovalores $E(\vec{K})$ que podem então ser substituidos na equação III-7, fornecendo os coeficientes b_n procurados. Para isto é necessário conhecer os elementos H_{mn} da matriz Hamiltoniana, bem como os elementos S_{mn} da matriz de superposição $\$$. Escrevendo o operador H conforme a equação III-1 , como a soma de um operador energia cinética e um potencial que é aproximadamente a soma de potenciais esfericamente simétricos localizados em todos os átomos do cristal, temos :

$$H_{mn} = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{K}.\vec{R}} \int \phi_n^*(\vec{r}) \left[H_{at} + \Delta U(\vec{r}) \right] \phi_n(\vec{r} - \vec{R})\, d\vec{r} =$$

$$= \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{K}.\vec{R}} \left\{ E_m \left[\int \phi_m^*(\vec{r})\, \phi_n(\vec{r} - \vec{R})\, d\vec{r} \right] + \left[\int \phi_m^*(\vec{r})\, \Delta U(\vec{r})\, \phi_n(\vec{r} - \vec{R})\, d\vec{r} \right] \right\}$$

(III-11)

Vemos portanto que a matriz cuja equação determinante III-10 queremos calcular é dada por :

$$H - E\$ = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{K}.\vec{R}} \left[\int \phi_m^*(\vec{r})\, \Delta U(\vec{r})\, \varphi_m(\vec{r} - \vec{R})\, d\vec{r} \right] +$$

$$+ \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{K}.\vec{R}} (E_m - E(\vec{K})) \left[\int \phi_m^*(\vec{r})\, \phi_n(\vec{r} - \vec{R})\, d\vec{r} \right]$$

(III-12)

Estas integrais envolvendo o "overlap" entre funções centradas em vários átomos diferentes são em grande número, o que torna a computação explícita de todos os termos da matriz Hamiltoniana um trabalho fastidioso. Além disso, o potencial cristalino nem sempre é bem descrito por uma combinação linear de potenciais atômicos, tornando $\Delta U(\vec{r})$ incerto e um cálculo explícito das integrais de "overlap" difícil. Entretanto, a formulação LCAO apresenta características qualitativas muito atraentes, uma vez que fornece facilmente soluções para as bandas de energia num ponto $\vec{K}$ arbitrário da zona de Brillouin .

Por estas razões, abandonamos a intenção de utilizar o método "tight-binding" como um método primário de cálculo de estrutura de bandas e ao invés disto lançamos mão de uma representação parametrizada. Este procedimento foi sugerido por Slater-Koster[13] em 1954. A idéia básica é utilizar a expressão III-11 para os elementos H_{mn} da matriz Hamiltoniana, mas substituir as integrais que aí aparecem por constantes ajustáveis, escolhidas de maneira a reproduzir os valores da energia em pontos $\vec{K}$ particulares, obtidos por métodos mais precisos (APW, KKC etc ...) . Neste sentido, Slater e Koster[13] introduziram algumas simplificações que permitiram ajustar o número de constantes ao número finito de valores de energia disponíveis na época. Até aqui foi utilizado um procedimento genérico, onde não assumimos que os orbitais atômicos ϕ_n localizados em átomos diferentes fos-

sem ortogonais entre si. Por isto escrevemos a equação secular em termos da matriz de "overlap" $. No entanto, Slater e Koster argumentam, que não há grande prejuízo em se tomar para fins de parametrização, funções de base ortonormais. Assim, tomamos os elementos da matriz $, definidos em III-8, na forma :

$$S_{mn} = \delta_{mn} \qquad \text{(III-13)}$$

Notamos em seguida, que as integrais que compõem os elementos de matriz H_{mn} dados por III-12, se tornam cada vez menores conforme os átomos em questão se localizam mais distantes um do outro. É razoável assumir portanto, que elas se tornam negligíveis quando representam a superposição de átomos localizados a partir de uma data distância $\vec{R}$, que pode ser a distância de primeiros, segundos, ou terceiros vizinhos conforme o número de constantes que queremos utilizar. Lembramos que na expansão da função de onda ψ vamos apenas considerar orbitais atômicos cujas energias estejam próximas às das bandas de energia nas quais estamos interessados. Por exemplo no caso do cálculo da banda d de metais de transição não hibridizada podemos considerar cinco orbitais atômicos d , o que reduz o problema secular a resolução de uma matriz 5 x 5.

Os elementos da matriz Hamiltoniana podem portanto, ser escritos, segundo a nomenclatura utilizada por Slater e Koster[13], em termos de um pequeno número de parâmetros na forma :

$$H_{mn} = E_m \, \delta_{mn} + \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{K}.\vec{R}} E_{n,m}(p,q,r) \qquad \text{(III-14)}$$

onde p,q,r são as coordenadas do átomo localizado no ponto $\vec{R}$ com relação ao átomo na origem, m e n designam respectivamente as simetrias dos orbitais involvidos na integral , conforme a representação em coordenadas cartesianas da parte angular da função de onda real definida no Capítulo I. Temos portanto :

$$E_{n,m}(p,q,r) = \int \phi_n^*(\vec{r})\ \Delta U(\vec{r})\ \phi_m(\vec{r} - \vec{R})\ d\vec{r} \qquad \text{(III-15)}$$

Assim,escolhendo os orbitais com relação a um dado conjunto de eixos ortogonais, simbolizamos as várias funções d reais pelos índices xy, yz, zx, x^2-y^2, $3z^2-r^2$, os orbitais p por x, y, z , etc., que se referem às várias funções cuja dependência angular é igual à destes polinômios, multiplicada pela função radial apropriada. Por exemplo, o elemento da matriz Hamiltoniana onde os estados de base são dados por orbitais com simetria xy e yz respectivamente, é escrito como :

$$H_{mn} = H_{xy,yz} = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{K}.\vec{R}} \int \phi_{xy}^*(\vec{r})\ \Delta U(\vec{r})\ \phi_{yz}(\vec{r} - \vec{R})\ d\vec{r}$$

(III-16)

Podemos simplificar ainda mais nossa Hamiltoniana através de um procedimento que reduz, em geral, o número de constantes $E_{m,n}$ a serem ajustadas. Desprezamos, primeiramente, as integrais de três centros, ou seja, integrais do produto de duas funções centradas em átomos diferentes, pelo potencial de um terceiro átomo. Isto não é rigorosamente necessário mas é útil se quisermos, como fazemos em nosso trabalho, parametri-

trizar a Hamiltoniana em termos de integrais moleculares. Assim, a única parte da energia potencial que retemos na expressão III-11 para H_{mn} é a soma dos potencias esféricos localizados nos dois átomos que alojam os orbitais atômicos que estamos considerando. Notemos em seguida, que as funções ϕ_n e ϕ_m que compoem o argumento da integral III-15, estão definidas com relação a um sistema de eixos com origem no ponto $\vec{R} = 0$ e outro no ponto $\vec{R} \neq 0$. Seria conveniente, expressar as funções ϕ_n, ϕ_m, como uma soma de funções quantizadas espacialmente com relação ao eixo determinado pelo vetor $\vec{R}$ que liga os dois átomos nos quais estão localizados os orbitais em questão.

Para tanto, aplicamos rotações aos sistemas de eixos de cada um dos orbitais, de forma que a direção $\hat{z}$ de cada um dos novos sistemas coincida com o vetor $\vec{R}$ que une dois átomos. Lembramos que as funções ϕ_n derivam de um potencial esfericamente simétrico, possuindo uma parte radial e uma parte angular. O operador rotação aplicado, atua somente na parte angular das funções que são aqui definidas em termos de Harmônicos esféricos reais. A Tabela III-1 mostra as funções reais representando os cinco orbitais d em termos de Harmônicos esféricos. O vetor $\vec{R}$ é definido com relação aos eixos iniciais, em termos dos cossenos diretores L,M,N, através das suas coordenadas cartesianas p, q,r , ou segundo os ângulos de Euler β e γ por :

$$L = \frac{p}{\sqrt{p^2+q^2+r^2}} = \text{sen}\,\beta \cos\gamma \qquad \text{(III-17.a)}$$

$$M = \frac{q}{\sqrt{p^2+q^2+r^2}} = \text{sen}\,\beta \cos\gamma \qquad \text{(III-17.b)}$$

$$N = \frac{r}{\sqrt{p^2+q^2+r^2}} = \cos\beta \qquad \text{(III-17.c)}$$

T A B E L A III-1

Orbitais d *expressos como combinações reais de harmônicos esféricos*[14].

ORBITAL	HARMÔNICOS ESFÉRICOS
$\phi_{3z^2-r^2}$	$\left(\frac{4\pi}{5}\right)^{1/2} Y_{20}\, r^2$
ϕ_{xz}	$\left(\frac{4\pi}{5}\,\frac{1}{2}\right)^{1/2} \left(-Y_{21} + Y_{2-1}\right) r^2$
ϕ_{yz}	$\left(\frac{4\pi}{5}\,\frac{1}{2}\right)^{1/2} i \left(Y_{21} + Y_{2-1}\right) r^2$
ϕ_{xy}	$\left(\frac{4\pi}{5}\,\frac{1}{2}\right)^{1/2} i \left(-Y_{22} + Y_{2-2}\right) r^2$
$\phi_{x^2-y^2}$	$\left(\frac{4\pi}{5}\,\frac{1}{2}\right)^{1/2} \left(Y_{22} + Y_{2-2}\right) r^2$

Note-se que, como queremos fixar somente a direção $\hat{z}$ do novo sistema de eixos, bastam apenas duas rotações sucessivas dos sistemas de eixos dos orbitais em questão, rotações estas precisamente dos ângulos β e γ . Estamos tomando portanto, o ângulo de Euler $\alpha = 0$.

Assim sendo, as integrais $E_{n,m}(p,q,r)$ para orbitais d podem ser escritas em termos dos cossenos diretores N,L,M e das integrais moleculares (integrais de dois centros) $dd\sigma$, $dd\pi$, $dd\delta$, onde $dd\sigma$ significa a integral do produto de um orbital $d\sigma$ num átomo por um orbital $d\sigma$ no outro e assim sucessivamente, sendo que σ , π e δ dizem respeito à componente do momento angular com relação a um vetor $\vec{R}$ tomado na direção $\hat{z}$. Assim, as integrais moleculares $dd\sigma$, $dd\pi$, $dd\delta$ envolvendo apenas orbitais d são dadas respectivamente por :

$$dd\sigma = \langle \phi_{3z'^2-r'^2} | \Delta U | \phi_{3z'^2-r'^2} \rangle \qquad \text{(III-18)}$$

$$dd\pi = \langle \phi_{y'z'} | \Delta U | \phi_{y'z'} \rangle = \langle \phi_{z'x'} | \Delta U | \phi_{z'x'} \rangle \qquad \text{(III-19)}$$

$$dd\delta = \langle \phi_{x'y'} | \Delta U | \phi_{x'y'} \rangle = \langle \phi_{x'^2-y'^2} | \Delta U | \phi_{x'^2-y'^2} \rangle \qquad \text{(III-20)}$$

Nas expressões acima, o índice "linha" refere-se aos novos sistemas de eixos para os quais $\vec{R}$ está na direção $\hat{z}$. O Apêndice B mostra explicitamente como são calculados os elementos $E_{n,m}$ em termos dos cossenos diretores L,M,N e das integrais moleculares. O elemento $E_{xy,x^2-y^2}(L,M,N)$ por e-

xemplo é escrito como :

$$E_{xy,x^2-y^2}(L,M,N) = \frac{3}{2} LM(L^2 - M^2)\, dd\sigma + 2LM(M^2 - L^2)\, dd\pi +$$

$$+ \frac{1}{2} LM(L^2 - M^2)\, dd\delta \qquad \text{(III-21)}$$

Note-se que as integrais moleculares dependem somente da distância entre os átomos considerados no material, independendo da estrutura cristalina.

A idéia de Slater-Koster com este procedimento, era reduzir o número de integrais a serem ajustadas a métodos mais precisos, que fornecem solução para a banda de energia em pontos de alta simetria na zona de Brillouin; com o ajuste, determinam-se os valores destas constantes. Como as soluções $E(\vec{K})$ da equação determinante II-10, através deste procedimento foram escritas numa forma parametrizada e como os parâmetros independem de $\vec{K}$, a substituição dos valores dos parâmetros encontrados para um $\vec{K}$ particular nas expressões LCAO de $E(\vec{K})$, fornece a banda toda, ou seja, o valor da energia para qualquer ponto $\vec{K}$ arbitrário. A parametrização foi usada no caso como um método de interpolação.

Podemos entretanto, utilizar esta parametrização de uma outra maneira. Como as integrais moleculares independem da estrutura cristalina, a informação relacionada com as espécies atômicas nelas contidas é transferível de um material para o outro. Isto é bastante útil no caso, por exemplo, do tratamento de impurezas ou de estruturas amorfas, onde, uma vez perdida a periodicidade, ocorre consequentemente uma li-

mitação dos métodos aplicáveis. A idéia nestes casos é determinar os parâmetros $dd\sigma$, $dd\pi$, etc., da mesma forma acima descrita e substituir estes valores na Hamiltoniana LCAO parametrizada do novo sistema que queremos estudar. Neste sentido é necessário observar dois aspectos : o primeiro, já mencionado, é que as integrais dependem da distância entre os átomos considerados, portanto, é preciso lembrar que ao transferirmos de um material para outro a informação contida nos parâmetros devemos ajustar esta distância à do material estudado. O segundo, é que, embora tenhamos escrito $\psi(\vec{r})$ na forma geral de Bloch, ou seja, com coeficientes de expansão dependentes de $\vec{K}$, o procedimento aqui ilustrado não se restringe a sistemas periódicos, sendo que em sistemas não periódicos substituímos $e^{i\vec{K}.\vec{R}}$ por coeficientes independentes de $\vec{K}$. Notemos que isto significa, por exemplo no caso de tomarmos como base os cinco orbitais d com energias atômicas E_d mas com números quânticos $m = 1,2 \ldots 5$, que temos que encontrar os auto-valores E de uma matriz de dimensões 5 x 5 onde N é o número de átomos no cristal, ao invés dos auto-valores $E(\vec{K})$ de uma matriz de dimensões 5 x 5 . Os dois tratamentos são exatamente análogos uma vez que, como é sabido, os N átomos do cristal estão ligados aos N valores de $\vec{K}$ na primeira zona de Brillouin. Os elementos da matriz Hamiltoniana, no tratamento do espaço real, além de possuirem os índices m e n denotando os orbitais em questão, possuem também, índices i e j referentes aos átomos nos quais estão localizados os orbitais m , n e a expressão III-14 é escrita neste caso na forma :

$$H_{m_i n_j} = E_{m_i} \delta_{m_i n_j} + E_{n_i m_j}(\vec{R}_{ij}) \qquad \text{(III-22)}$$

onde

$$E_{n_i m_j}(\vec{R}_{ij}) = \int \phi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_i)\ \Delta U(\vec{r} - \vec{R}_i)\ \phi_m(\vec{r} - \vec{R}_j)\ d\vec{r}$$

(III-23)

Notamos também, que quando expressamos a Hamiltoniana no espaço real segundo a expressão III-22 acima, os termos diagonais da matriz, são dados por :

$$H_{m_i,m_i} = E_{m_i} + \int |\ \phi_m(\vec{r} - \vec{R}_i)\ |^2\ \Delta U(\vec{r} - \vec{R}_i)\ d\vec{r}$$

(III-24)

Na expressão acima, o primeiro termo corresponde à energia atômica do orbital considerado e o segundo termo corresponde à quebra da degenerescência introduzida pelos diversos números quânticos m associados à cada valor do número quântico ℓ . Este segundo termo aparece portanto, devido à presença do campo cristalino que provoca o desdobramento dos níveis que no átomo isolado são degenerados.

Observamos entretanto, que a premissa fundamental do tratamento LCAO é que as funções de onda atômicas se tornem pequenas a distâncias suficientemente grandes para que o potencial periódico desvie apreciavelmente do atômico. Isto significa que esperamos que o argumento da integral em III-24 seja pequeno, uma vez que $\Delta U(\vec{r} - \vec{R}_i)$ é dado segundo III-1.a como as correções ao potencial do átomo localizado no ponto $\vec{r} - \vec{R}_i$. Os termos não diagonais da Hamiltoniana expressa no espaço real, $E_{n_i m_j}(\vec{R}_{ij})$ dados por III-23, quando $i \neq j$, são as chamadas integrais de "hopping". É explorando o fato de todas as integrais envolvidas na Hamiltoniana serem peque-

nas, que o tratamento LCAO se torna útil e viável, uma vez que assim, necessitamos escolher para estados de base, somente um número finito de ϕ_n que possuam energias muito próximas à energia E_m relativa à banda que queremos calcular. É por isto também que as bandas "tight-binding" são estreitas em energia.

Conforme será discutido no Capítulo IV e conforme já foi mencionado na introdução deste capítulo, os metais de transição são caracterizados por uma banda estreita associada aos elétrons de valência d atômicos e uma banda larga associada em geral aos elétrons de valência s . Segundo o que já foi discutido, a banda associada aos elétrons de valência d pode ser tratada segundo um formalismo LCAO, o mesmo não ocorrendo com a banda alargada s pois, se assemelha à banda do elétron livre e a representação LCAO não é satisfatória. Uma característica importante da Hamiltoniana LCAO é não ser função explícita da energia, uma vez que, para uma dada região de energia, fixado o valor $\vec{K}$, todos os parâmetros da matriz H são imediatamente determinados. Isto facilita a obtenção dos auto-valores $E(\vec{K})$ através da equação determinante III-10, uma vez que toda a variação explícita da energia que fornece a estrutura da banda, está contida nele.

Até aqui descrevemos um procedimento LCAO parametrizado. O fato dos parâmetros serem ajustados nos permite determiná-los da maneira mais conveniente para cada caso. É preciso notar que, conforme dito no início desta seção, no desenvolvimento do formalismo LCAO a função de base escolhida não precisa ser necessariamente a atômica. Na próxima seção, desenvolvemos a título de ilustração, um procedi-

mento genérico muito próximo de um cálculo estritamente exato, onde é obtida uma Hamiltoniana tipo LCAO a partir de uma base de funções que não são estados exatamente atômicos mas orbitais denominados "orbitais muffin-tin", construindo, assim, uma combinação linear de "orbitais muffin-tin" (LCMTO). Essa Hamiltoniana, melhor que a LCAO usual, também se presta à parametrização. Assim, uma Hamiltoniana LCAO parametrizada a partir de cálculos mais exatos pode resultar em soluções bem melhores que as obtidas a partir de um formalismo LCAO sual[15].

III-B. APROXIMAÇÃO DE ESFERA ATÔMICA (A.S.A.)[8]

Em 1973 Andersen[8] apresentou o ASA ("Atomic Sphere Approximation"), um procedimento que usa a esfera atômica de Wigner-Seitz de raio s na construção de orbitais localizados chamados "orbitais muffin-tin", os quais são análogos aos orbitais atômicos na teoria LCAO.

A esfera atômica apresentada por E. Wigner e F. Seitz[16] em 1933, ao analizarem o Na metálico, é construída da seguinte maneira : a rede cristalina é subdividida em poliedros de igual forma e tamanho, cada um circundando um átomo localizado em seu centro. Esses poliedros são delimitados pelos planos que bissectam perpendicularmente as linhas conectando o átomo aos seus vizinhos, construíndo o que é conhecido hoje como cela (ou poliedro) de Wigner - Seitz. Uma vez que estes poliedros se aproximam muito de esferas, eles podem, em primeira aproximação, ser substituídos por esferas de igual volume, isto é, com raio $s = (3v_o|4\pi)^{1/3}$ onde v_o é o volume atômico.

Considerando um átomo isolado verificamos que os estados atômicos caem rapidamente a zero, conforme ilustrado na Figura III-1 para o estado d ; o potencial atômico correspondente está mostrado na parte inferior desta figura. Quando colocamos os átomos juntos para formar um cristal, aparecem, onde havia apenas o potencial de um átomo, potenciais adicionais provenientes dos átomos vizinhos, como indicado pela curva pontilhada da Figura III-1. Uma vez que os potenciais locais nas posições dos íons podem desviar bastante dos potenciais atômicos, orbitais atômicos não constituem em geral uma boa base para expandir as funções de onda no cristal. Andersen procurou então, construir uma base mais apropriada. Para tanto, considerou orbitais locais calculados, dentro da esfera de Wigner Seitz de raio s , a partir de um potencial esfericamente simétrico. Esse potencial é obtido tomando-se uma média esférica sobre o potencial atômico dessa região, incluindo na média contribuições provenientes dos potenciais associados aos outros átomos , análogas à indicada em tracejado na Figura III-1. Para a região externa à esfera de raio s ele tomou um potencial constante, escolhido de forma conveniente. Sendo assim, o orbital local, a uma dada energia é obtido através de integração da equação de Schroedinger, radialmente, a partir do centro da esfera; a solução fora da esfera depende da forma da solução dentro da esfera através do valor da inclinação e do valor da função de onda em s , isto é, impomos condições de continuidade da função e de sua derivada em s . A forma da função de base na região externa, depende do valor do potencial constante escolhido nesta região. Andersen reconheceu que os resultados eram quase insensíveis a esta escolha e usou então, o valor mais sim-

ples: tomou o valor do potencial igual ao da energia do estado em consideração. Desta forma, a energia cinética do orbital se torna nula nesta região. O potencial por ele utilizado é ilustrado na Figura III-2. Neste caso, a forma geral da solução da equação de Schroedinger do orbital $r \geq s$ se torna simples, entretanto possui um termo que explode no infinito. Para obter um orbital razoavelmente localizado, Andersen subtraiu este termo, da solução para todo r, e renormalizou o orbital resultante, chamando-o "orbital muffin-tin". Este orbital está ilustrado na Figura III-2. Note-se que o orbital assim obtido é solução do problema fora da esfera, satisfaz as condições de continuidade na esfera, mas, devido ao termo que foi adicionado, não é mais solução do problema dentro da esfera.

Uma vez construído os orbitais que formam uma base mais adequada para expandir a função de onda do orbital, o ASA simula o sólido por uma superposição de celas de Wigner-Seitz aproximadas por esferas de raio s (esferas de Wigner-Seitz), eliminando assim as regiões planas como as utilizadas no cálculo das funções de base. Observamos que esta aproximação é justificável, uma vez que num material densamente empacotado, o espaçamento entre as esferas inscritas e circunscritas no poliedro de Wigner-Seitz é muito pequeno, e o potencial não varia muito neste intervalo; uma boa aproximação é portanto, consideramos o raio da esfera de mesmo volume que o poliedro de Wigner-Seitz.

A idéia básica do ASA a partir daí é então construir combinações "tight-binding" de orbitais "muffin-tin" e requerer que os "rabos" de todos dos orbitais "muffin-tin" associados às demais esferas cancelem o termo adicionando à so

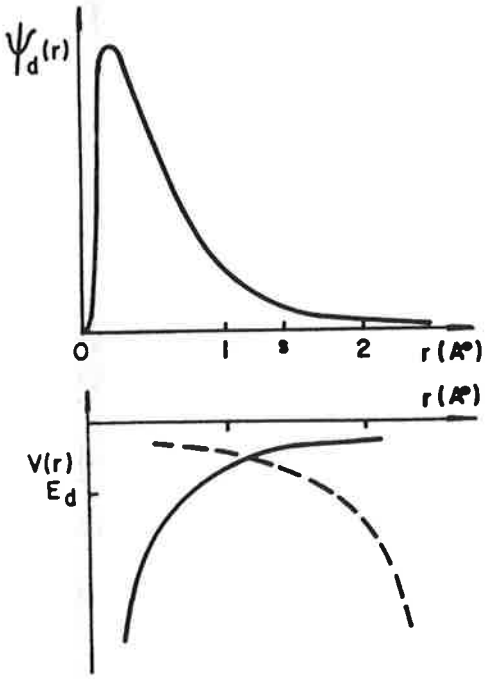


FIGURA III-1 : Na parte superior da figura é mostrado o orbital atômico $\psi_d(r)$ para o cromo; na parte inferior, o potencial V(r) a partir do qual ele é calculado. O raio da esfera atômica é indicado como s e a curva pontilhada é o potencial proveniente de um átomo de cromo vizinho mais próximo. Esta figura foi extraída de Harrison[17].

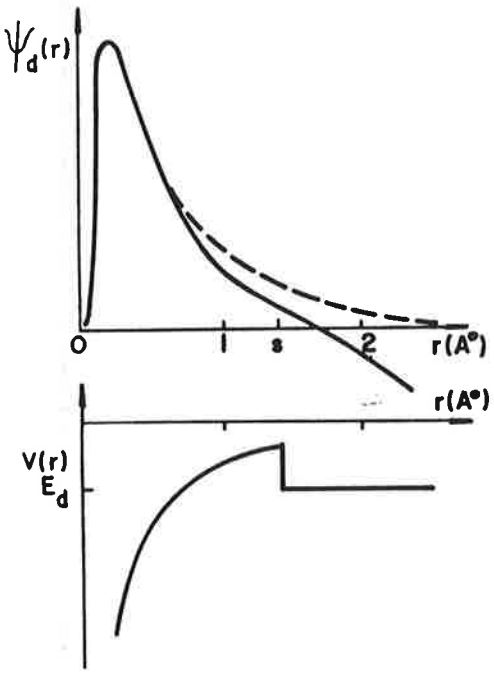


FIGURA III-2 : Na parte inferior da figura o potencial é tomado constante fora da esfera atômica com um valor igual à energia do estado d de um átomo de cromo. Na parte superior com traço contínuo está mostrada a função de onda computada com este potencial e à mesma energia da função da Figura III-1. Note-se que a função de onda não mais cai a zero a longas distância, mas toma o valor $Ar^2 + Br^{-3}$. Um orbital muffin-tin é obtido subtraindo-se Ar^2 desta função de onda e renormalizando-se; tal orbital é mostrado pelo traço pontilhado Harrison[17].

lução da esfera central. Uma vez que o cristal no ASA é aproximado por um conjunto de esferas de Wigner-Seitz, com o cancelamento do termo espúrio, a combinação de orbitais passa a ser uma solução da equação de Schroedinger em todo o sólido. Assim, o cálculo da função de onda em todo o espaço, foi no ASA reduzido ao cálculo dentro de uma única esfera atômica.

Uma vez delineado o procedimento geral do ASA passemos agora a ilustrá-lo. Notemos primeiramente que a solução dentro de uma esfera foi sugerida por Wigner-Seitz conforme anunciavam em seu artigo em 1934[18] :

- "Com relação à natureza dos estados eletrônicos da rede, sabe-se que existem bandas de níveis permitidos, não mais que dois elétrons ocupando cada nível por causa das restrições impostas pelo princípio de Pauli, e que o estado mais baixo na banda mais baixa possuirá a simetria da rede. Daí segue que sua derivada normal se anulará nos contornos dos poliedros e para obter sua função de onda é somente necessário resolver a equação de Schroedinger dentro de um poliedro usando um campo efeito adequado e esta condição de contorno".

Nesse espírito uma solução para o problema pode ser obtida, considerando uma cela atômica esférica de Wigner-Seitz contendo 1 átomo. A equação de Schroedinger dentro da esfera, em unidades atômicas e chamando $k^2 = E - V(r)$, é :

$$\nabla^2 \phi + k^2 \phi = 0 \qquad \text{(III-25)}$$

A solução para cada dada energia E pode então ser escrita como :

$$\phi_{\ell m}(E,\vec{r}) = \phi_\ell(E,r)\ i^\ell Y_{\ell m}(\hat{r}) \qquad \text{(III-26)}$$

onde $\phi_\ell(E,r)$ é solução da equação radial que aparece quando o laplaceano é escrito em coordenadas esféricas.

Definimos a função $\theta(\vec{r}-\vec{R})$, onde $\vec{R}$ são os vetores de translação da rede e s é o raio da esfera atômica* da seguinte forma :

$$\theta(\vec{r}-\vec{R}) = \begin{cases} 0 & \text{para } |r-R| \geq s \\ 1 & \text{para } |r-R| \leq s \end{cases}$$

Podemos agora fazer uma combinação linear das $\phi_{\ell m}(E,\vec{r})$ em todas as celas do cristal, multiplicadas pelo fator de Bloch, construindo a função :

$$\psi(\vec{K},E,\vec{r}) = \sum_{\ell m} B_{\ell m}(\vec{K}) \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{K}.\vec{R}}\ \theta(\vec{r}-\vec{R})\ \phi_{\ell m}(E,\vec{r}-\vec{R}) \qquad \text{(III-27)}$$

Essa função é por definição solução do problema e será utilizada mais adiante, quando, conforme mencionado, impusermos que uma combinação linear de orbitais "muffin-tin" seja solução dentro da esfera central e portanto, para $r \leq s$, seja igual a $\psi(\vec{K},E,\vec{r})$ definida na expressão acima.

Passemos agora a descrever de forma explícita o procedimento utilizado no ASA. O primeiro passo para tratar o

---

(*) Genericamente, s_R é o raio da R-ésima esfera atômica, entretanto, como consideramos esferas idênticas, denominamos apenas s ao raio da esfera considerada, especificando quando houver possibilidade de confusão

cristal é a obtenção de funções de base apropriadas para a resolução do problema. Para tanto, partimos do potencial ilustrado na Figura III-2 notando que, como escolhemos a energia cinética do orbital nula na região externa à esfera de raio s , a equação de Schroedinger para o orbital nesta região se reduz à equaçãode Laplace. A solução para a parte radial $\phi_\ell(E,r)$ do orbital é dada por :

$$\begin{cases} \phi_\ell(E,r) & \text{para} \quad r \leq s \\ \phi_{1\ell}(E,r) = Ar^\ell + Br^{-(\ell+1)} & \text{para} \quad r \geq s \end{cases} \qquad \text{(III-28)}$$

A solução $\phi_\ell(E,r)$ no interior da esfera é suposta conhecida, tendo sido obtida por integração da equação de Schroedinger a partir da origem como mencionado anteriormente. Os coeficientes A e B são determinados impondo continuidade e diferenciabilidade da função na esfera atômica :

$$\phi_{1\ell}(E,s) = \phi_\ell(E,s) \qquad \text{(III-29)}$$

$$\phi'_{1\ell}(E,s) = \phi'_\ell(E,s) \qquad \text{(III-30)}$$

Estas condições são equivalentes à condição de continuidade sobre a derivada logarítmica da função radial no contorno da cela, $D_\ell(E)$:

$$D_\ell(E) = \frac{s\phi'_\ell(E,s)}{\phi_\ell(E,s)} = \frac{\ell As^\ell - (\ell+1)\ Bs^{-(\ell+1)}}{As^\ell + Bs^{-(\ell+1)}} \qquad \text{(III-31)}$$

Os coeficientes A e B extraídos das expressões acima para a continuidade da função são da forma :

$$B = \left[\frac{\ell - D_\ell(E)}{2\ell+1}\right] s^{\ell+1} \phi_\ell(E,s) \qquad \text{(III-32)}$$

$$A = \left[\frac{\ell+1+D_\ell(E)}{2\ell+1}\right] s^{-\ell} \phi_\ell(E,s) \qquad \text{(III-33)}$$

Assim, a função de onda radial obtida com um valor do potencial constante e igual à energia fora da esfera é :

$$\frac{\phi_\ell(E,r)}{\phi_\ell(E,s)} = \begin{cases} \dfrac{\phi_\ell(E,r)}{\phi_\ell(E,s)} & \text{para } r \leq s \qquad \text{(III-34-a)} \\[2ex] \left[\dfrac{\ell+1+D_\ell(E)}{2\ell+1}\right]\left(\dfrac{r}{s}\right)^{\ell} + \left[\dfrac{\ell-D_\ell(E)}{2\ell+1}\right]\left(\dfrac{s}{r}\right)^{\ell+1} & \text{para } r \geq s \end{cases}$$

(III-34.b)

Essa função não é uma função de base conveniente pois a solução cresce longe da esfera. Para obtermos uma função de base apropriada subtraímos o termos $\left|\frac{\ell+1+D_\ell(E)}{2\ell+1}\right| \left(\frac{r}{s}\right)$ na expressão de $\phi_\ell(E,r)$ acima a fim de que a solução não cresça fora da esfera e obtemos a seguinte função que é contínua, diferenciável e regular no espaço todo :

$$\chi_{\ell m}(E,\vec{r}) = i^{\ell} Y_{\ell m}(\hat{r})\ \chi_\ell(E,r) \qquad \text{(III-35)}$$

onde

$$\chi_\ell(E,r) = \phi_\ell(E,s)\begin{cases} \dfrac{\phi_\ell(E,r)}{\phi_\ell(E,s)} - \dfrac{D_\ell(E)+\ell+1}{2\ell+1}\left(\dfrac{r}{s}\right)^\ell & \text{para} \quad r \leq s \\ \\ \dfrac{\ell-D_\ell(E)}{2\ell+1}\left(\dfrac{r}{s}\right)^{-\ell-1} & \text{para} \quad r \geq s \end{cases} \qquad \text{(III-36)}$$

$\chi_{\ell m}(E,\vec{r})$ é o que usualmente denomina-se orbital "muffin-tin" (OMT) ou,preferivelmente no presente contexto, orbital de esfera atômica. Para cada centro temos um conjunto de funções aqui designadas por ℓ e m. Essas funções serão usadas como funções de base para expandir a função de onda para o cristal. Note-se que $\chi_\ell(E,r)$ definida na expressão III-36 é uma função contínua, diferenciável e regular no espaço todo. Entretanto devido à presença do termos em $\left(\frac{r}{s}\right)^\ell$ não é mais solução da equação de Schroedinger dentro da esfera. Resolvemos este problema da maneira ilustrada a seguir.

Escrevemos a função de onda $\psi(\vec{K},E,\vec{r})$ no cristal como uma combinação linear das funções $\chi_{\ell m}(E,\vec{r})$ multiplicadas pelo fator de Bloch apropriado.

$$\psi(\vec{K},E,\vec{r}) = \sum_{\ell m} B_{\ell m}(\vec{K}) \sum_R e^{i\vec{K}.\vec{R}} \chi_{\ell m}(E,\vec{r}-\vec{R}) \qquad \text{(III-37)}$$

Notamos que $\psi(\vec{K},E,\vec{r})$ definida na expressão acima como uma combinação linear de orbitais "muffin-tin" será solução da equação de Schroedinger para o cristal todo desde que seja solução do problema dentro de uma esfera de Wigner-Seitz. Isto é, desde que seja igual a $\psi(\vec{K},E,\vec{r})$ obtida como combinação li

near das soluções dentro das esferas definida pela expressão III-27. Ou seja, impomos que o termo adicional, proporcional a $\left(\frac{r}{s}\right)^{\ell}$ na expressão III-37 para o interior de uma dada esfera, se cancele com os "rabos" das outras funções de base que se extendem para dentro da esfera considerada.

Lembrando que, para cada $\vec{R}$ considerado, a função $\theta(\vec{r}-\vec{R})$ permite que, na somatória em $\vec{R}$ sobrevivam apenas os termos para os quais $|\vec{r}-\vec{R}| \leq s_R$, $\psi(\vec{K},E,\vec{r})$ definida na expressão III-27 pode ser escrita quando estamos numa região de raio s em torno da origem como :

$$\psi(\vec{K},E,\vec{r}) = \sum_{\ell m} B_{\ell m}(\vec{K}) \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{K}.\vec{R}}\, \theta(\vec{r}-\vec{R})\, \phi_{\ell m}(E,\vec{r}-\vec{R}) =$$

$$= \sum_{\ell m} B_{\ell m}(\vec{K})\, i^{\ell} Y_{\ell m}(\hat{r})\, \phi_{\ell}(E,r) + \sum_{\ell m} B_{\ell m}(\vec{K}) \sum_{\vec{R}\neq 0} e^{i\vec{K}.\vec{R}} \times 0 \times \phi_{\ell m}(E,\vec{r}-\vec{R})$$

(III-38)

Portanto, os termos sob a somatória para $\vec{R} \neq 0$ se anulam uma vez que neste tratamento as soluções são definidas somente para $r \leq s$, restando apenas :

$$\psi(\vec{K},E,\vec{r}) = \sum_{\ell m} B_{\ell m}(\vec{K})\, i^{\ell} Y_{\ell m}(\hat{r})\, \phi_{\ell}(E,r) \qquad \text{(III-39)}$$

Impondo a igualdade das soluções $\psi(\vec{K},E,\vec{r})$ dadas pelas expressões III-39 e III-37 temos :

$$\psi(\vec{K},E,\vec{r}) = \sum_{\ell m} B_{\ell m}(\vec{K}) \left\{ \left[\phi_{\ell}(E,r) - \phi_{\ell}(E,s) \left(\frac{D_{\ell}(E)+\ell+1}{2\ell+1}\right) \left(\frac{r}{s}\right)^{\ell} \right] i^{\ell} Y_{\ell m}(\hat{r}) \right. +$$

$$+\sum_{\vec{R}\neq 0} e^{i\vec{K}.\vec{R}}\, \chi_{\ell m}(E,\vec{r}-\vec{R}) \Bigg\} = \sum_{\ell m} B_{\ell m}(\vec{K})\; i^{\ell} Y_{\ell m}(\hat{r})\; \phi_{\ell}(E,r) \qquad \text{(III-40)}$$

Assim, a função de onda expandida em termos dos orbitais $\chi_{\ell m}$ será solução do problema se satisfizer à condição abaixo :

$$\sum_{\ell m} B_{\ell m}(\vec{K}) \left[-\phi_{\ell}(E,s) \left(\frac{D_{\ell}(E)+\ell+1}{2\ell+1}\right)\left(\frac{r}{s}\right)^{\ell} i^{\ell} Y_{\ell m}(\hat{r}) + \sum_{\vec{R}\neq 0} e^{i\vec{K}.\vec{R}}\, \chi_{\ell m}(E,\vec{r}-\vec{R}) \right] = 0$$

(III-41)

Como mostrado no Apêndice C, o "rabo" de um OMT centrado em $\vec{R}$ pode ser expandido em momento angular em torno da origem uma vez que $\chi_{\ell m}(E,\vec{r})$ é regular em todo espaço exceto no seu próprio sítio $\vec{R}$. A expansão válida para $r < R$ é, segundo a equação C-33 do Apêndice C, da forma :

$$\chi_{\ell m}(E,\vec{r}-\vec{R}) = -\sum_{\ell' m'} \left(\frac{r}{s}\right)^{\ell'} \frac{i^{\ell'} Y_{\ell' m'}(\hat{r})}{2(2\ell'+1)}\, S_{\ell' m';\ell m}(\vec{R})\; \chi_{\ell}(E,s)$$

(III-42)

onde temos, chamando $\lambda = \ell + \ell$ e $\mu = m' - m$,

$$S_{\ell' m';\ell m}(\vec{R}) = (4\pi)^{1/2}(-i)^{\lambda}\, Y^{*}_{\lambda\mu}(\hat{R}) \left(\frac{R}{s}\right)^{-\lambda-1} (-1)^{m+1} \quad x$$

$$\times\ 2\left[\frac{(2\ell'+1)(2\ell+1)}{2\lambda+1}\ \frac{(\lambda+\mu)!\,(\lambda-\mu)!}{(\ell'+m')!\,(\ell'-m')!\,(\ell+m)!\,(\ell-m)!}\right]^{1/2}$$

(III-43)

Podemos portanto, multiplicando pelo fator de Bloch e somando sobre todos os $\vec{R} \neq 0$, escrever

$$\sum_{\vec{R}\neq 0} e^{i\vec{K}.\vec{R}}\ \chi_{\ell m}(E,\vec{r}-\vec{R}) = -\sum_{\ell' m'}\left(\frac{r}{s}\right)^{\ell'} \frac{i^{\ell'} Y_{\ell' m'}(\hat{r})}{2(2\ell'+1)}\ S_{\ell' m';\ell m}(\vec{K})\ \chi_{\ell}(E,s)$$

(III-44)

onde os coeficientes da expansão são as constantes de estrutura canônicas $S_{\ell' m';\ell m}(\vec{K})$ dadas por :

$$S_{\ell' m';\ell m}(\vec{K}) = \sum_{\vec{R}\neq 0} e^{i\vec{K}.\vec{R}}\ S_{\ell' m';\ell m}(\vec{R})$$

Substituindo a expansão do "rabo" do OMT na expressão III-41 temos :

$$\sum_{\ell m} B_{\ell m}(\vec{K})\left\{\phi_{\ell}(E,s)\left[\frac{D_{\ell}(E)+\ell+1}{2\ell+1}\left(\frac{r}{s}\right)^{\ell}\right] i^{\ell} Y_{\ell m}(\hat{r}) + \right.$$

$$\left. + \sum_{\ell' m'} S_{\ell' m';\ell m}(\vec{K})\left(\frac{r}{s}\right)^{\ell'} i^{\ell'}\ \frac{Y_{\ell' m'}(\hat{r})}{2(2\ell'+1)}\ \chi_{\ell}(E,s)\right\} = 0$$

Notemos que $\chi_\ell(E,s)$ é o valor para $r = s$ de $\chi_\ell(E,r)$, dado por :

$$\chi_\ell(E,s) = \phi_\ell(E,s)\left[\frac{\ell - D_\ell(E)}{2\ell+1}\right]$$

Utilizando esta expressão para $\chi_\ell(E,s)$ podemos rearranjar a expressão acima, obtendo :

$$\sum_{\ell m} B_{\ell m}(\vec{K})\ \chi_\ell(E,s)\left[\frac{D_\ell(E)+\ell+1}{\ell - D_\ell(E)}\left(\frac{r}{s}\right)^{\ell} i^{\ell} Y_{\ell m}(\hat{r}) + \right.$$

$$\left. + \sum_{\ell' m'} S_{\ell' m';\ell m}(\vec{K})\left(\frac{r}{s}\right)^{\ell'} \frac{i^{\ell'} Y_{\ell' m'}(\hat{r})}{2(2\ell'+1)}\right] = 0 \qquad \text{(III-45)}$$

Utilizando as propriedades da função δ_{ij}, reescrevemos a expressão III-45 que expressa a condição para que a função de onda expandida em termos dos orbitais $\chi_{\ell m}$ seja solução do problema, da seguinte forma :

$$\sum_{\ell' m'} i^{\ell'} Y_{\ell' m'}(\hat{r})\left(\frac{r}{s}\right)^{\ell'} \sum_{\ell m} B_{\ell m}(\vec{K})\ \chi_\ell(E,s)\left[-\frac{D_\ell(E)+\ell+1}{D_\ell(E)-\ell}\ \delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2(2\ell'+1)}\ S_{\ell' m';\ell m}(\vec{K})\right] = 0 \qquad \text{(III-46)}$$

Definimos a seguinte função da energia denominada "função potencial" :

$$P_\ell(E) = 2(2\ell+1)\ \frac{D_\ell(E)+\ell+1}{D_\ell(E)-\ell} \qquad \text{(III-47)}$$

A condição para que a expressão III-46 seja válida para qual quer ℓ' e m' pode ser escrita em termos da funão potencial como :

$$\sum_{\ell m} B_{\ell m}(\vec{k}) \left[S_{\ell' m';\ell m}(\vec{K}) - P_{\ell}(E)\ \delta_{\ell'\ell}\delta_{m'm} \right] X_{\ell}(E,s) = 0 \qquad \text{(III-48)}$$

Este é o chamado conjunto de equações ASA. Ora, uma solução não trivial será obtida somente se os valores de E e $\vec{K}$ fo rem tais que o determinante da matriz entre colchetes acima seja nulo. Esta é a condição de contorno no ASA entre as constantes de estrutura $S_{\ell' m';\ell m}(\vec{K})$, que depedem somente de $\vec{K}$, e as derivadas logarítmicas $D_{\ell}(E)$ que dependem de E . Fixado o valor de K , podemos para cada autoenergia E , de terminar os coeficientes $B_{\ell m}(\vec{K})$ que definem a função de on da.

Assim, no ASA, o problema de estrutura de bandas é reduzido ao problema de encontrar os autovalores e autofun ções para uma única esfera atômica com potencial esfericamen te simétrico sujeito à uma condição de contorno imposta pe- la vizinhança, dependente de $\vec{K}$. A informação sobre a esfe ra atômica é carregada pelas derivadas logarítmicas $D_{\ell}(E)$, enquanto que a informação sobre a estrutura cristalina é car regada pela matriz de estrutura $S_{\ell' m';\ell m}(\vec{K})$. Como toma- mos os "rabos" dos OMT como soluções da equação de Laplace, e portanto como funções harmônicas, temos como consequência que a matriz de estrutura, considerada como função de $\vec{K}$, é independente do parâmetro da rede. É por isto que a matriz de estrutura é denominada canônica, no sentido de que não de pende nem do parâmetro da rede (notamos que é a razão $\frac{s}{R}$

que aparece na expressão III-43) nem da energia da banda ℓ, mas somente da estrutura cristalina. Este é o poder do ASA pois para uma dada estrutura cristalina a constante de estrutura pode ser calculada de uma vez por todas e guardada numa fita para ser utilizada quando necessário.

Numa dada solução das equações ASA (Eq. III-48) teremos portanto o cancelamento dos rabos das funções dentro de cada esfera. A função de onda é então dada não somente pela expansão de multicentros da expressão III-37 mas também pela expansão de 1 centro da expressão III-27 e uma vez que as esferas são assumidas como preenchedoras do espaço todo, nada é deixado para os "rabos" III-34.b. Esta é a razão de podermos fazer a escolha conveniente dos "rabos". A escolha entretanto não é completamente arbitrária, pois, para que a convergência em ℓ das energias seja rápida, a energia cinética dos "rabos" não deve diferir em mais de 1RY da energia cinética E-V do elétron na região fora da esfera.[19] Isto entretanto ocorre para as bandas de condução ocupadas nos sólidos densamente empacotados e assim os erros dos autovalores obtidos no ASA são menores que alguns por cento da largura da banda d (quando estamos considerando metais de transição).

Os detalhes das estruturas de banda dos metais de transição, são frequentemente discutidos utilizando-se o formalismo da aproximação de dois centros de Slater-Koster[13] ao método LCAO. O ASA pode ser convenientemente escrito na forma de dois centros. Isto pode ser feito expandindo-se as funções de energia em série de Taylor em torno de um certo valor E_ν e conservando-se apenas os termos de mais baixa ordem. A energia E_ν é escolhido de forma a tornar $P_\ell(E_\nu)=0$.

Esta condição é satisfeita para a energia onde a derivada logarítmica toma o valor abaixo :

$$D_\nu(E_\nu) = -(\ell+1) \qquad \text{(III-49)}$$

Veremos mais adiante, que a energia E_ν , corresponde ao centro da banda canônica ℓ e portanto lhe é dado o símbolo especial :

$$E_\nu = \hat{C}_\ell(E_\nu) \qquad \text{(III-50)}$$

Tomando a expansão da função potencial em série de Taylor em torno de E_ν onde se conserva apenas o primeiro termo não nulo temos :

$$P_\ell(E) = P_\ell(E_\nu) + (E - E_\nu)\dot{P}_\ell(E_\nu) \qquad \text{(III-51)}$$

As derivadas com relação à energia da função potencial são dadas por[19] :

$$\dot{P}_\ell(E) = \left[\frac{1}{2} s\chi_\ell^2(E,s) \right]^{-1} \qquad \text{(III-52)}$$

Temos portanto,utilizando a relação acima, que expressa a função $P_\ell(E)$ em termos de $\chi_\ell(E,s)$, e lembrando que $P_\ell(E_\nu)=0$, que equação III-51 fica :

$$P_\ell(E) = \left[E - \hat{C}_\ell(E_\nu) \right] \left[\frac{1}{2} s\chi_\ell(E_\nu,s) \right]^{-1} \qquad \text{(III-53)}$$

Substituíndo este valor de $P_\ell(E)$ nas equações ASA III-48 elas se tornam :

$$\sum_{\ell m} \left\{ S_{\ell' m';\ell m}(\vec{K}) - \left[E - \hat{C}_\ell(E_\nu)\right]\left[\frac{1}{2}\, s\, \chi_\ell(E_\nu,s)\right]^{-1} \delta_{\ell'\ell}\delta_{m'm} \right\} \chi_\ell(E,s)\, B_{\ell m}(\vec{K}) = 0$$

(III-54)

Esta expressão multiplicada por $\frac{1}{2}\, s\chi_{\ell'}(E_\nu,s)$ pode ser escrita na forma :

$$\sum_{\ell m} \left[\hat{C}_\ell(E_\nu)\, \delta_{\ell'\ell}\delta_{m'm} + \frac{1}{2}\, s\, \chi_{\ell'}\, \chi_\ell\, S_{\ell' m';\ell m}(\vec{K}) - E\, \delta_{\ell'\ell}\delta_{m'm}\right] B_{\ell m}(\vec{K}) = 0$$

(III-55)

Definimos a Hamiltoniana efetiva do sistema

$$H_{\ell' m';\ell m}(\vec{K}) = \hat{C}_\ell\, \delta_{\ell'\ell}\, \delta_{m'm} + \frac{1}{2}\, s\, \chi_{\ell'}\chi_\ell\, S_{\ell' m';\ell m}(\vec{K})$$

(III-56)

Podemos então reescrever a expressão III-55 na forma compacta

$$\sum_{\ell m} \left[H_{\ell' m';\ell m}(\vec{K}) - E\, \delta_{\ell'\ell}\delta_{m'm}\right] B_{\ell m}(\vec{K}) = 0 \qquad \text{(III-57)}$$

Neste tratamento podemos identificar as integrais de transferência (termos de "hopping")que aparecem numa Hamiltoniana LCAO com

$$\left[\frac{1}{2}\, s\, \chi^2_{\ell'}(E_\nu, s)\right]^{1/2} S_{\ell' m';\ell m}(\vec{R}) \left[\frac{1}{2}\, s\, \chi^2_{\ell}(E_\nu, s)\right]^{1/2} \qquad \text{(III-58)}$$

que se fatoram em parâmetros de potencial e constantes de estrutura.

Os fatores constantes de estrutura $S_{\ell' m';\ell m}(R\hat{z})$ podem ser relacionados com os parâmetros de Slater-Koster[13] para a banda d , tomando-se $\ell = \ell' = 2$ e valores apropriados para m e m' , os quais estão associados aos símbolos σ , π e δ . Assim temos os seguintes parâmetros canônicos:

$$dd\sigma = S_{20;20} = -40\sqrt{\pi}\, Y^*_{40}(\hat{R}) \left(\frac{R}{S}\right)^{-5} = -60 \left(\frac{S}{R}\right)^{5}$$

$$dd\pi = S_{21;21} = S_{2-1;2-1} = 40 \left(\frac{S}{R}\right)^{5}$$

$$dd\delta = S_{22;22} = -10 \left(\frac{S}{R}\right)^{5}$$

A Hamiltoniana ASA definida na expressão III-56 é LCAO no sentido estabelecido na seção anterior. Os termos de "hopping" decrescem rapidamente com a distância $\vec{R}$ entre os átomos e a Hamiltoniana não depende explicitamente da energia, sendo que a estrutura da banda é ditada pelo autovalor $E(\vec{K})$ da expressão III-57. Neste limite portanto, o tratamento ASA recai numa Hamiltoniana tipo LCAO.

Vale notar que no LCAO, aparecem as integrais de "hopping", ou, segundo a nomenclatura dotada por Slater-Koster descrita na Seção III-A, $E_{n,m}(L,M,N)$, onde L, M e N são os cossenos diretores do vetor que liga dois átomos, podendo ser expressos em termos das integrais de dois centros $dd\sigma$, $dd\pi$, $dd\delta$. No ASA aparecem termos análogos às integrais de "hopping", dados pela expressão III-58, que podem igualmente serem expressos em termos de $S(R\hat{z})$, identificada com os parâmetros canônicos $dd\sigma$, $dd\pi$, $dd\delta$, multiplicados por fatores de potencial dependentes do material, que não aparecem em forma de integral. Portanto, os elementos da Hamiltoniana no ASA e no LCAO não são os mesmos. Se ajustássemos um tratamento LCAO a um cálculo exato, os parâmetros $dd\sigma$, $dd\pi$, etc. de Slater-Koster obtidos seriam números e parâmetros "exatos", no sentido de reproduzirem num tratamento LCAO os resultados exatos. Os parâmetros de estrutura $dd\sigma$, $dd\pi$, etc. do ASA, são calculados e variam com o inverso a 5ª potência da distância interatômica e, se o ASA fosse um cálculo estritamente exato, tais parâmetros quando multiplicados pela função potencial adequada, seriam idênticos aos ajustados por Slater-Koster.

Assim, o fato do ASA fornecer uma Hamiltoniana tipo LCAO justifica o uso de um procedimento LCAO parametriza-

do onde, uma vez que os parâmetros são ajustados, não é especificada a função de onda. Portanto, tal função pode ser tipo Muffin-tin (LCMTO) ou qualquer que seja.

Assim, o procedimento LCAO parametrizado é bem melhor que o LCAO usual uma vez que assumimos que a função de base utilizada, desconhecida, é a melhor função de base possível, ou seja, a mais adequada para representar a função de onda do material.

- CAPÍTULO IV -

CÁLCULO DO GCE PARA UMA IMPUREZA Fe EM hcp Zr

IV-A. CÁLCULO DA DENSIDADE DE ESTADOS

Na Seção II-B vimos como dentro de um formalismo "tight-binding" podemos avaliar a contribuição eletrônica para o GCE uma vez conhecido o número de ocupação de cada orbital. Nesta seção mostraremos como obter a densidade local de estados eletrônicos para cada orbital, o nível de Fermi e consequentemente, os números de ocupação por integração da densidade de estados; exemplificamos, para um átomo de Fe em hcp Zr .

Observemos inicialmente que os orbitais d possuem como característica estar muito mais próximos do núcleo que os orbitais s ou p . Este fato pode ser entendido fisicamente em termos do estado $n = 3$ do átomo de Hidrogênio : os estados $3s(\ell=0)$, $3p(\ell=1)$ e $3d(\ell=2)$ possuem todos a mesma energia entretanto, a um momento angular menor, uma órbita clássica de igual energia vai mais longe no espaço; isto corresponde ao fato da extensão espacial do orbital p ser maior que a do orbital d , extendendo-se ainda mais longe o estado s que corresponde classicamente a um elétron vibrando radialmente através do núcleo. Assim, os estados d tendem a ser muito menos influenciados pelos átomos vizinhos que os estados s e p de energia similar. Os elementos da série de transição possuem os estados d com energia comparável à dos estados de valência s , de forma que alguns dentre os dez estados d , na camada correspondente, estão preenchidos. Logo, em sólidos contendo metais de transição, os elétrons s ten

dem a manter os átomos suficientemente afastados, reduzindo o "overlap" entre elétrons d de átomos vizinhos. Neste sentido, eles se comportam em alguns aspectos como elétrons de "core" (embora apresentem diferentes características importantes), apesar de suas energias serem comparáveis às dos elétrons de valência.

Bandas de energia foram calculadas para a série 3d por Matheiss[20] e para a 4d por Moruzzi et. al.[21]. Apesar do aparecimento de estruturas cristalinas diferentes, para os metais de transição, existe sempre um conjunto de cinco bandas usualmente associadas aos estados d, atravessadas por uma banda tipo elétron livre. Tais bandas são frequentemente interpretadas como bandas d LCAO, atravessadas e hibridizadas com uma banda s tipo elétron livre[17].

Neste trabalho tratamos as bandas d (do Zr e do Fe) dentro de um formalismo LCAO parametrizado conforme descrito no Capítulo III a banda s na aproximação de elétron livre. Em nosso procedimento desprezamos hibridização s-d no cálculo da densidade de estados da banda d. Para avaliar o número de elétrons da banda s seguimos Harrison[17] fixando o fundo da banda s com relação ao nível d e utilizando uma massa efetiva para simular os efeitos de hibridização s-d.

Assim, para a banda s, tratada na aproximação de elétron livre, a densidade de estados é dada por[17]:

$$D_s(E) = \frac{2}{3\pi}\left(\frac{2m_s r_o^2}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} \qquad \text{(IV-1)}$$

onde $m_s = \{m\,|\,[1 + (5\,r_d^3\,|\,\pi\,r_o^3)]\}$ é a massa efeitva e os parâmetros r_d, r_o que aí aparecem estão à mostra na Tabela IV-1.

TABELA IV-1

Parâmetros utilizados no cálculo da densidade de estados. As energias estão em Ry *e as distâncias em* A^o .

	r_d (a)	r_o (a)	E_d (a)	E (b)
Fe	0.80	1.41	0.56	-0.093
Zr	1.41	1.77	0.53	0.0

(a) *Extraídos de Harrison* [17]

(b) *Obtido pelo* RAA [22]

Assim, o número de ocupação da banda s por spin é :

$$n_s = \frac{1}{2} \int_o^{E_F} D_s(E)\, dE \qquad \text{(IV-2)}$$

Para avaliar a densidade de estados d utilizamos o método de recorrência [23] (descrito brevemente no Apêndice D) aliado a uma Hamiltoniana LCAO parametrizada [29]. Fornecemos como dados de entrada os elementos, H_{mn} , da matriz Hamiltoniana, onde m e n denotam funções de base localizadas. Como pontuado na Seção III-A, os elementos de matriz não diagonais correspondem às integrais de "hopping" podendo, na aproximação de dois centros, ser expressos em termos das integrais moleculares $dd\sigma$, $dd\pi$ e $dd\delta$ de Slater-Koster [13] e

dos cossenos diretores (L, M, N) que dependem da posição relativa dos átomos considerados. Os termos diagonais são energias "atômicas" dos níveis d do Zr e do Fe que, neste trabalho, são designadas como E_{Zr} e E_{Fe}, respectivamente. Aqui ignoramos o desdobramento dos níveis d (que aparece pelo fato de estarmos numa liga e não num átomo isolado) tomando-os como degenerados. No formalismo LCAO usual isto equivale a desprezarmos os termos $\int |\phi_m^2(r)|\, \Delta U(r)\, dr$.

Para efetivar o cálculo eletrônico é preciso especificar a composição e a estrutura do material utilizado, uma vez que os elementos da matriz Hamiltoniana, como mencionado acima, são funções destes parâmetros.

Construímos, assim, uma rede hexagonal, com a direção $\hat{z}$ orientada ao longo do eixo c para preservar simetira axial, contendo 1008 átomos de Zr. Usamos as constantes de rede conhecidas para o Zr a temperatura ambiente[25] ($a = 3.23$ A^o e $c = 5.15$ A^o) e substituímos um átomo de Zr da região central por um átomo de Fe simulando, assim, uma impureza de Fe em hcp Zr.

Os valores utilizados para $dd\sigma$, $dd\pi$ e $dd\delta$ foram extraídos de Harrison[27] e estão expostos na Tabela IV-2, onde d é a distância entre os átomos considerados, em unidades de A^o e, as energias estão Ry. Para calcular as integrais moleculares entre átomos diferentes (Zr - Fe) tomamos a raiz do produto das integrais obtidas para os metais puros correspondentes (por exemplo $dd\sigma_{Zr-Fe} = \sqrt{dd\sigma_{Zr-Zr}\, dd\sigma_{Zr-Fe}}$) segundo o procedimento sugerido por Harrison[17]. Consideramos apenas interações entre os 12 primeiros vizinhos devendo-se notar que, como a razão $\frac{c}{a}$ é diferente da razão ideal, para cada átomo existem 6 vizinhos a uma distância 3.23 A^o e

6 à distância 3.18 A^o . Por este motivo é conveniente expressar os parâmetros da Tabela IV-2 em função da distância d .

TABELA IV-2

Valores numéricos dos parâmetros utilizados no cálculo para uma rede de Zr com uma impureza Fe . As energias são dadas em Ry e as distâncias em A^o .

	$dd\sigma$	$dd\pi$	$dd\delta$
Zr - Zr	$-25.4\|d^5$	$13.7\|d^5$	0.0
Fe - Fe	$-4.65\|d^5$	$2.51\|d^5$	0.0
Zr - Fe	$-10.9\|d^5$	$5.87\|d^5$	0.0

Escolhemos o zero de energia coincidente com o nível "atômico" do $Zr(E_{Zr} = 0)$. A energia do nível d do Fe é tomada a uma energia E_o em relação ao nível do Zr e fornece a posição da banda do Fe em relação à banda do Zr . A posição relativa das bandas no composto é determinada assumindo-se neutralidade de carga e ajustando-se E_o através de um processo auto-consistente que faz com que as energias de Fermi do Zr e do Fe coincidam.[24,26]

Para avaliar a energia de Fermi devemos preencher de elétrons as bandas s e d . Com este intuito seguimos Harrison[17] e fixamos o fundo da banda s a um energia E_d abaixo da energia do centro da banda d, E_{Zr} ou E_{Fe} do ele-

mento correspondente. A energia E_d para o Fe e o Zr são mostradas na Tabela IV-1. A Figura IV-1 esquematiza, para o Fe , o procedimento adotado.

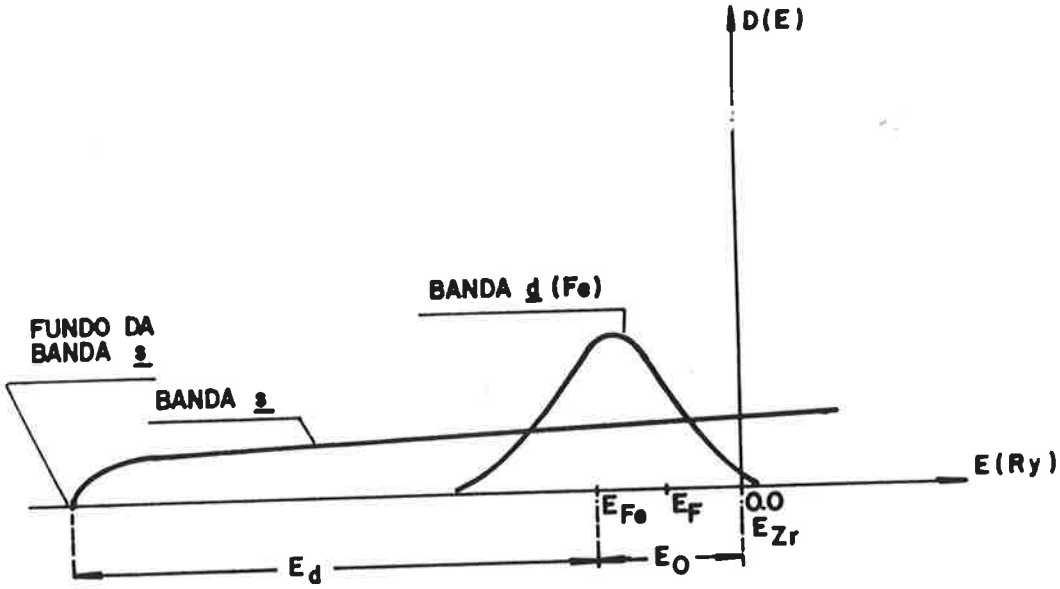


FIGURA IV-1 - *Esquematização da posição relativa das bandas onde o centro da banda d do Zr foi tomado como zero de energia.*

Notemos que na determinação da posição relativa das bandas, ao invés de assumirmos neutralidade de carga, poderíamos tomar por base o cálculo de Moruzzi [27] em $FeZr_3$ e supor uma transferência de carga da ordem de 0.15 elétrons do Fe para o Zr. Entretanto, como veremos adiante, a densidade de estados no sítio do Fe próximo à energia de Fermi é bastante alta, o que traz como consequência o fato de que transferências de carga desta ordem ca sem modificações des

prezíveis na determinação de E_o .

Para encontrar a distância E_o entre os centros das bandas d do Zr e do Fe, tomamos como primeira estimativa os valores aproximados das energias obtidas através da aproximação de átomo renormalizado (RAA)[22] expostos na Tabela IV-1.

Atribuindo o número de elétrons apropriado a cada átomo sob condição de neutralidade de carga (8 életrons de valência para o Fe e 4 para o Zr) obtemos o nível de Fermi por integração das densidades de estados, levando em conta também a ocupação de banda s . Em outras palavras, procuramos uma energia tal que a soma dos números de ocupação por átomo das bandas s e d se iguale à valência do átomo considerado. Caso as energias de Fermi do Fe e do Zr não sejam coincidentes, devemos redifinir a posição relativa das bandas E_o e calcular novamente as densidades de estados. O procedimento deve ser repetido até que as energias de Fermi coincidam. O processo auto-consistente é rapidamente convergente e está ilustrado em mais detalhe no Apêndice E .

IV-B - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura IV-2 mostra as densidades de estados locais d para o Fe (traço contínuo) e para o Zr vizinho (pontilhado) obtidas pelo método de recorrência com os parâmetros na Tabela IV-2 usando o procedimento descrito na seção anterior. Na figura está também assinalada a energia de Fermi. As densidades locais de estado por orbital d da impureza de Fe são mostradas na Figura IV-3. Notemos que as densidades de estado dos orbitais xz e yz são idênticas na escala da Figura IV-3.a, o mesmo ocorrendo para os orbitais

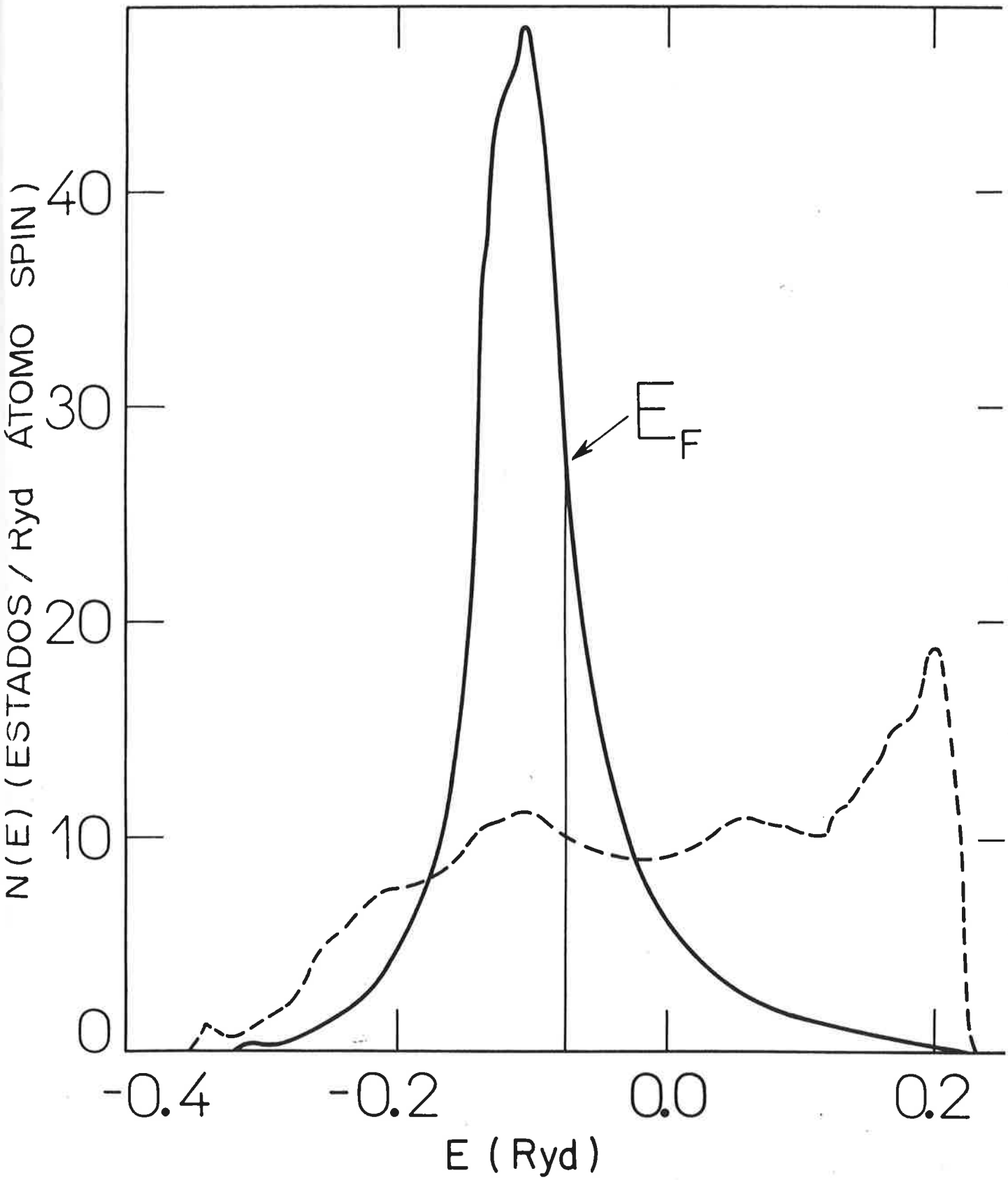


FIGURA IV-2 : Densidades de estados locais d em torno da impureza de Fe (traço contínuo) e em torno de um átomo de Zr vizinho (pontilhado), incluindo todos os cinco orbitais. A energia de Fermi também está indicada.

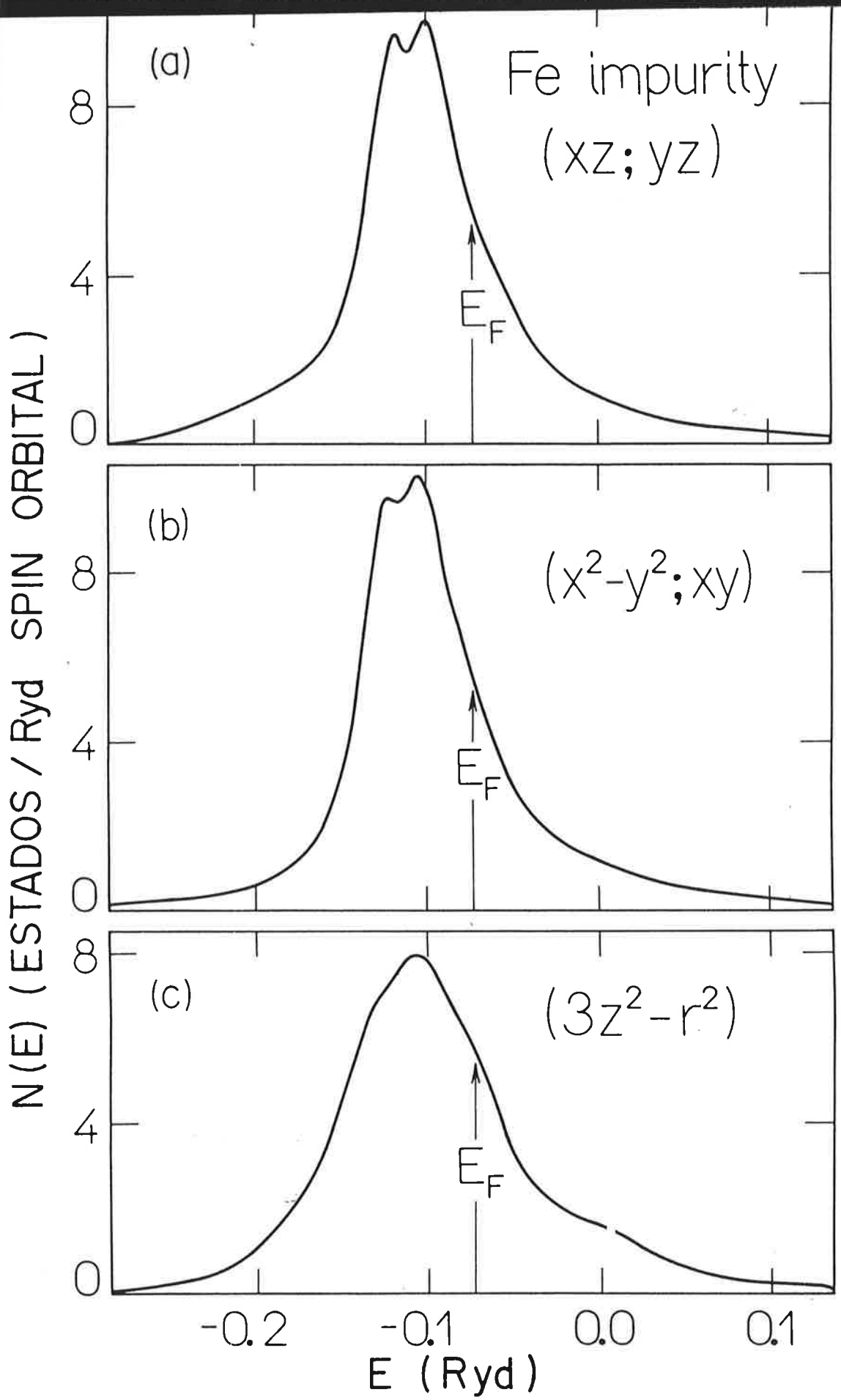


FIGURA IV-3 : *Densidade local de estados por orbital em torno da impureza de Fe , obtida com os parâmetros de Harrison (Tabela IV-2), para os orbitais xy e yz (a), x^2-y^2 e xy (b) e $3z^2-r^2$ (c) respectivamente. A energia de Fermi também está assinalada.*

xy e $x^2 - y^2$ na Figura IV-3.b. Isto confirma a previsão dos argumentos de simetria para uma rede hexagonal, ou seja, obtemos as degenerescências esperadas para os conjuntos de orbitais (xy ; $x^2 - y^2$) e (xz ; yz).

Como o nível de Fermi já foi determinado podemos facilmente obter o número de ocupação para cada um dos orbitais. Esta ocupação está resumida na Tabela IV-3. As pequenas diferenças entre os números da Tabela IV-3, que não podem ser observadas na escala das Figuras IV-3 correspondentes, são devidas a efeitos de borda, ou seja, ao fato da rede que utilizamos ser finita. O número de ocupação do orbital $3z^2 - r^2$ é menor que os outros, essencialmente porque sua curva de densidade de estados é mais alargada.

TABELA IV-3

Números de ocupação para cada um dos cinco orbitais d da impureza de Fe .

ORBITAL	OCUPAÇÃO
xy	1.4569
yz	1.4444
zx	1.4455
x^2-y^2	1.4575
$3z^2-r^2$	1.3831

Uma vez conhecido o números de ocupação de cada orbital podemos, como descrito na Seção II-B calcular os termos do tensor GCE.

Para calcular a integral $I = \int_0^\infty \frac{\chi^2(r)}{r} dr$, escolhemos como $\chi(r)$ (parte radial das ϕ_i) os valores tabelados por Herman e Skillmann[28] para a função atômica do Fe ; tal procedimento está embasado no fato de que a ϕ_i começam a diferir significativamente de funções atômicas quando r se aproxima da metade do valor do parâmetro de rede, ou seja, para distâncias r na vizinhança da metada da distância entre os átomos vizinhos mais próximos. Entretanto, a contribuição dominante para a integral I provém de regiões próximas ao núcleo, sendo no trecho acima mencionado a contribuição de $\chi(r)$ para a integral I muito pequena. Usando os valores tabelados de $\chi(r)$ e integrando numericamente obtemos $I = 38,19\ A^{o-3}$.

Este valor, juntamente com os números de ocupação da Tabela IV-3 fornecem os termos diagonais V_{zz} , V_{xx} e V_{yy} expostos na Tabela IV-4. Por simetria deveríamos ter V_{xx} igual a V_{yy} A diferença entre eles, da ordem de 3,5% , nos dá idéia do êrro introduzido pelo fato de termos um "cluster" finito. É interessante averiguar o êrro introduzido por outras aproximações inerentes ao método.

Testamos a dependência dos resultados com o parâmetro de corte tomando LL = 10 , LL = 12 e LL = 14 . Aqui também os valores de V_{zz} diferem um dos outros em menos de 4% como pode ser visto pela Tabela IV-5. Queremos testar a influência da parametrização sobre nossos resultados. Para tal, recalculamos V_{zz} usando um novo conjunto de parâmetros, igualmente aceitável dentro de nossa precisão, obtido como descrito abaixo.

T A B E L A IV-4

Valores numéricos dos elementos diagonais do tensor GCE *obtidos em unidades* $V|m^2$.

ELEMENTO	VALOR OBTIDO
V_{xx}	-1.38×10^{21}
V_{yy}	-1.33×10^{21}
V_{zz}	2.72×10^{21}

T A B E L A IV-5

Resultados obtidos para os números de ocupação por orbital e o correspondente V_{zz} *com variação do parâmetro de corte* LL . V_{zz} *está em unidades de* $V|m^2$.

LL	n_{xy}	n_{yz}	n_{zx}	$n_{x^2-y^2}$	$n_{3z^2-r^2}$	V_{zz}
10	1.4661	1.4556	1.4567	1.4680	1.3944	2.63×10^{21}
12	1.4569	1.4444	1.4455	1.4575	1.3831	2.72×10^{21}
14	1.4957	1.4817	1.4815	1.4972	1.4240	$2,74 \times 10^{21}$

Haydock e Kelly[29] mostram os valores expostos na Tabela IV-6 obtidos por Pettifor para os parâmetros canônicos

T A B E L A VI-6

Parâmetros de estrutura e larguras de banda d canônicas para as estruturas hcp *e* bcc *obtidos por Pettifor*[29] *em* Ry .

	$dd\sigma_{es}$	$dd\pi_{es}$	$dd\delta_{es}$	W_d
Zr	-0.02778	0.01253	0.00156	0.2
Fe	-0.03248	0.01538	0.002	0.216

de Slater-Koster ($dd\sigma_{es}$, $dd\pi_{es}$, $dd\delta_{es}$) e para as larguras de bandas d canônicas na estruturas hcp e bcc . Uma maneira simples de extrair o fator (V) que transforma os parâmetros canônicos em reais apropriados para o Fe e o Zr, é impor que a largura da banda seja apropriada para o material. Isto é feito usando as larguras tabeladas por Harrison[17] . Por exemplo, para o Fe temos :

$$W_d(\text{Harrison}) = 0.354\ \text{Ry} = W_d(\text{Pettifor}) \times V_{Fe} \rightarrow V_{Fe} = 1{,}639 .$$

A Tabela IV-7 mostra os parâmetros $dd\sigma$, $dd\pi$ e $dd\delta$ obtidos a partir do produto dos termos canônicos da Tabela IV-6 pelo fator característico do elemento (V) e colocados em função do inverso à 5ª potência da distância entre os átomos considerados. As densidades de estados obtidas usando estes parâmetros são semelhantes, na escala utilizada, às apresentadas na Figura IV-3 . Os números

TABELA IV-7

Valores dos parâmetros usados nos cálculos (Harrison (a) e Pettifor (b)) e os valores dos termos diagonais do tensor GCE resultantes. Os parâmetros são dados em função da distância d entre os átomos. Energias são dadas em Ry, distâncias em A° e V_{xx}, V_{yy}, V_{zz} em V/m².

	$dd\sigma(Fe)$	$dd\pi(Fe)$	$dd\delta(Fe)$	$dd\sigma(Zr)$	$dd\pi(Zr)$	$dd\delta(Zr)$	V_{xx}	V_{yy}	V_{zz}
(a)	$-4.65\|d^5$	$2.51\|d^5$	0.0	$-25.4\|d^5$	$13.7\|d^5$	0.0	-1.38×10^{21}	-1.33×10^{21}	2.72×10^{21}
(b)	$-4.97\|d^5$	$2.35\|d^5$	$0.28\|d^5$	$-27.5\|d^5$	$12.5\|d^5$	$1.60\|d^5$	-1.85×10^{21}	-1.84×10^{21}	3.70×10^{21}

de ocupação correspondentes a cada orbital estão na Tabela IV-8. Os valores de V_{zz} , V_{xx} e V_{yy} encontrados utilizando-se os números de ocupação da Tabela IV-8 são mostrados na Tabela IV-7. Notemos que embora os parâmetros da Tabela IV-7 sejam bastante diferentes entre si, as características gerais das densidades de estados não mudam e o valor de V_{zz} obtido difere do anterior por menos de 40%.

T A B E L A IV-8

Números de ocupação para cada um dos cinco orbitais d *da impureza de* Fe , *obtidos com a utilização dos parâmetros de Pettifor da Tabela IV-7.*

ORBITAL	OCUPAÇÃO
xy	1.4964
yz	1.4640
zx	1.4643
x^2-y^2	1.4992
$3z^2-r^2$	1.4136

Na Seção II-A vimos que o gradiente de campo elétrico no núcleo pode ser descrito como uma soma de duas contribuições $V_{zz} = V_{ZZel} + V_{ZZrede}$, onde de acordo com a equação II-13

temos $V_{ZZel} = (1 - R)\, e q_{el}$ e $V_{ZZrede} = (1 - \gamma_\infty)\, e\, q_{ion}$.

O fator de blindagem atômico R é em geral muito pequeno[2] sendo ignorado nos nossos cálculos e o fator de anti-blindagem $(1 - \gamma_\infty)$ vale 10,14 para o ^{57}Fe [9] .

Verma et al.[9] obtiveram a partir de ΔE , o valor experimental de V_{zz} :

$$|V_{zz}| = (3.17 \pm 0.04) \times 10^{21}\ V|m^2 \ .$$

Os autores calculam a contribuição da rede pela fórmula de Das e Pomerantz[4]

$$e\, q_{ion} = \frac{e\, Z}{a^3} \left[0.0065 - 4.3584 \left(\frac{c}{a} - 1.633 \right) \right]$$

utilizando $Z = 4$ e os valores de c e a apropriados para o β - Zr a temperatura ambiente[25]. Usando o fator de anti-blindagem para o ^{57}Fe chegaram a : $V_{ZZrede} = 0.32 \times 10^{21} V|m^2$. É preciso notar que nesta avaliação foi ignorado o caráter "tight binding" dos elétrons d (discutido na Seção IV-A) e assim sendo, a valência efetiva do Zr foi tomada como 4. Se assumíssemos, ao invés, valência efetiva 1 para o Zr , ou seja, da ordem do número de elétrons s por átomo no Zr , encontraríamos o valor $V_{ZZrede} = 0.08 \times 10^{21}\ V|m^2$ que consideramos mais apropriado. Note que, se substituíssemos a impureza de Fe por um átomo de Zr construindo assim uma rede de Zr puro, a contribuição da rede deveria aumentar por um fator de três, uma vez que $(1 - \gamma_\infty) = 29$ para o Zr (quase três vezes maior que para o Fe). Assim, usando valência 1 obteríamos para o Zr puro, $V_{ZZrede} = 0.24 \times 10^{21}\ V|m^2$. Esse valor concorda bastante bem com o de Piecuch et al.[5] que

estimaram 0.236×10^{21} V/m² para a contribuição da rede no Zr puro.

Vemos que, mesmo atribuindo o valor superestimado 0.32×10^{21} V|m² à contribuição da rede, esta não é maior do que 10% do valor encontrado experimentalmente. Verificamos que em se utilizando tanto os parâmetros extraídos de Harrison[17] quanto de Pettifor[29], chega-se a valores para a contribuição eletrônica ao gradiente de campo elétrico, 2.72×10^{21} V/m² e 3.70×10^{21} V/m² respectivamente, muito vaiores que a contribuição da rede e bastante próximos do valor experimental [9] : $|V_{zz}| = 3.17 \times 10^{21}$ V|m² .

Vale ressaltar que calculamos um sinal positivo para V_{zz}, não existindo ainda, infelizmente resultados experimentais referentes a este sinal.

Como mencionado anteriormente, tomamos os níveis d como degenerados; isto significa que não incluímos nos nossos cálculos uma contribuição devido ao desdobramento dos níveis d do Fe causado pela presença da rede de Zr . Essa contribuição deve ser tratada com mais cuidado mas uma contribuição semelhante aparece também quando a impureza de metal de transição está embebida numa rede de metal simples e pode ser importante. Uma estimativa pode ser feita seguindo a sugestão de Piecuch e Janot[5,30] que a toma como proporcional à contribuição da rede na forma : $V'_{ZZ} \sim - V_{ZZrede} \times D(E_F)$. Da Figura IV-2 vemos que a densidade de estados d no sítio do Fe é : $D(E_F) = 4.2$ estados |eV . Se, como discutido anteriormente, atribuirmos a valência efetiva 1 ao Zr, $V_{ZZrede} = 0.08 \times 10^{21}$ V|m² e obtemos para a contribuição devida ao desdobramento dos níveis d o valor $V'_{ZZ} \sim - 0.34 \times 10^{21}$ V|m². que é negativa, mas bem menor do que V_{ZZel} calculado. Em-

bora os resultados sejam encorajadores, um estudo mais detalhado da influência do desdobramento de campo cristalino e da hibridização s - d sobre o valor de V_{zz} seria desejável. No entanto, com os testes dos parâmetros LL e o estudo dos efeitos de superfície concluímos que, se a Hamiltoniana foi apropriada, o método de recorrência possui resolução suficiente, podendo assim ser utilizado para cálculo da contribuição eletrônica ao GCE. No caso de uma impureza de Fe numa rede hexagonal de Zr esta é seguramente a contribuição dominante.

- CAPÍTULO V -

CONCLUSÕES

Desenvolvemos aqui um esquema simples, para avaliar o gradiente de campo elétrico no núcleo em ligas de metais de transição. Utilizamos, para tanto, o método de recorrência aliado a uma Hamiltoniana LCAO parametrizada. Exemplificamos o procedimento, calculando o GCE num átomo de Fe colocado substitucionalmente numa rede hexagonal densamente empacotada de Zr . Vale notar que, não partindo de argumentos de simetria, as densidades de estados obtidas para cada orbital, demostraram as degenerescências previstas para uma rede hexagonal. Para verificar a sensibilidade dos resultados à escolha dos parâmetros, utilizamos dois conjuntos de parâmetros distintos apresentados respectivamente por Harrison e Pettifor. Variamos também o parâmetro de corte que determina onde é truncada a fração continuada no método de recorrência. O fato do resultado não se alterar de forma significativa, sugere que o método tem precisão suficiente, sendo portanto apropriado.

O valor do GCE resultante de nosso cálculo mostrou-se bem próximo do valor experimental, obtido por Verma et. al.[9]. Verificamos neste caso, que a contribuição eletrônica para o GCE é pelo menos dez vezes maior que a contribuição da rede avaliada pelos métodos usuais. Isto confirma o traço característico observado em impurezas metal de transição em hospedeiros metal de transição, obtidos experimentalmente subtraindo-se do valor do GCE medido a contribuição da rede. No nosso tratamento, obtivemos a contribuição eletrônica para o GCE, desprezando o desdobramento dos níveis d devido ao campo cristalino. Este efeito, que em alguns ca-

sos vem a ser importantes, pode, em princípio, ser incluído no tratamento.

Chamamos a atenção para o fato de que o esquema aqui desenvolvido não requer periodicidade, uma vez que, conforme foi salientado no Capítulo III, a Hamiltoniana LCAO parametrizada tanto pode ser escrita no espaço recíproco, como no espação direto. Desta forma este tratamento pode ser generalizado para avaliar a distribuição de GCE em materiais amorfos.

Os resultados aqui apresentados são bastante encorajadores. No entanto, uma aplicação do procedimento à outros materiais é necessária para melhor estabelecer suas vantagens e limitações.

- APÊNDICE A -

CÁLCULO EXPLÍCITO DE UM TERMO DIAGONAL E DE UM NÃO DIAGONAL DO TENSOR GCE

Calculemos explicitamente um termo diagonal do tensor gradiente de campo elétrico. Segundo a expressão II-16 o elemento V_{xx} é dado por :

$$V_{xx} = \left\{ \left[\langle \phi_{xy} \left| \left(\frac{3\,\mathrm{sen}^2\theta\cos^2\psi - 1}{r^3} \right) \right| \phi_{xy} \rangle n_{xy} + \right.\right.$$

$$+ \langle \phi_{yz} \left| \left(\frac{3\,\mathrm{sen}^2\theta\cos^2\psi - 1}{r^3} \right) \right| \phi_{yz} \rangle n_{yz} +$$

$$+ \langle \phi_{xz} \left| \left(\frac{3\,\mathrm{sen}^2\theta\cos^2\psi - 1}{r^3} \right) \right| \phi_{xz} \rangle n_{xz} +$$

$$+ \langle \phi_{3x^2-y^2} \left| \left(\frac{3\,\mathrm{sen}^2\theta\cos^2\psi - 1}{r^3} \right) \right| \phi_{3x^2-y^2} \rangle n_{x^2-y^2} +$$

$$\left. + \langle \phi_{3z^2-r^2} \left| \left(\frac{3\,\mathrm{sen}^2\theta\cos^2\psi - 1}{r^3} \right) \right| \phi_{3z^2-r^2} \rangle n_{3z^2-r^2} \right] \times$$

$$\left. \times \left[\frac{-e}{4\pi\varepsilon_o} \right] \right\} \qquad \text{(A-1)}$$

Utilizando as funções reais normalizadas da Tabela II-1 do texto, podemos escrever cada uma das integrais acima como o produto de uma parte radial I por uma parte angular Θ . Por exemplo temos :

$$< \phi_{xy} \left| \left(\frac{3\text{sen}^2\theta\cos^2\psi - 1}{r^3} \right) \right| \phi_{xy} > = \frac{15}{4\pi} \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \text{sen}^5\theta\,\text{sen}^2\psi\cos^2\psi(3\text{sen}^2\theta\cos^2\psi - 1) \times$$

$$\times \int_0^{\infty} \chi^2(r) \frac{1}{r^3} r^2\, dr = \Theta\, I \qquad \text{(A-2)}$$

Notemos que I é a mesma integral que aparece na expressão II-17 . O cálculo da parte angular Θ é simples e fornece neste exemplo o valor :

$$\Theta = \frac{2}{7}$$

Assim :

$$< \phi_{xy} \left| \left(\frac{3\text{sen}^2\theta\cos^2\psi - 1}{r^3} \right) \right| \phi_{xy} > = \frac{2}{7} I$$

Calculando analogamente os outros termos da expressão A - 1 chegamos à expressão II-17 utilizada no texto :

$$V_{xx} = \frac{-e}{4\pi\varepsilon_o} I \left[\frac{2}{7} n_{xy} - \frac{4}{7} n_{yz} + \frac{2}{7} n_{zx} + \frac{2}{7} n_{x^2-y^2} - \frac{2}{7} n_{3z^2-r^2} \right]$$

Calculemos a título de ilustração um termo não diagonal do tensor GCE . Da expressão II-14 temos :

$$V_{xy} = \sum_{i=1}^{5} n_i < \phi_i \left| \frac{\partial^2}{\partial x\,\partial y} \left(\frac{-e}{4\pi\varepsilon_o r} \right) \right| \phi_i > \qquad \text{(A-3)}$$

onde

$$\frac{\partial^2}{\partial x\,\partial y}\left(\frac{-e}{4\pi\varepsilon_o r}\right) = \frac{-e}{4\pi\varepsilon_o}\left[\frac{3\,\mathrm{sen}^2\theta\cos\psi\,\mathrm{sen}\psi}{r^3}\right]$$

Utilizando novamente as funções reais da Tabela II-1 vemos que todos os termos de A-3 se anulam. Por exemplo :

$$<\phi_{xy}\,|\,\frac{3\,\mathrm{sen}^2\theta\cos\psi\,\mathrm{sen}\psi}{r^3}\,|\,\phi_{xy}> = \int_o^{2\pi} 3 \int_o^{\pi} \frac{15}{4\pi}\,\mathrm{sen}^7\theta\,\mathrm{sen}^3\psi\cos^3\psi\,d\theta\,d\psi \int_o^{\infty} \frac{\chi^2(r)}{r}\,dr =$$

$$= \frac{45}{4\pi}\underbrace{\int_o^{2\pi} \mathrm{sen}^3\psi\cos^3\psi\,d\psi}_{=\,0} \int_o^{\pi} \mathrm{sen}^7\theta\,d\theta \times I = 0$$

Analogamente, todos os outros termos de A-3 são identicamente nulos :

$$<\phi_{yz}\,|\left(\frac{3\,\mathrm{sen}^2\theta\cos\psi\,\mathrm{sen}\psi}{r^3}\right)|\,\phi_{yz}> =$$

$$= <\phi_{zx}\,|\left(\frac{3\,\mathrm{sen}^2\theta\cos\psi\,\mathrm{sen}\psi}{r^3}\right)|\,\phi_{zx}> =$$

$$= \langle \phi_{3z^2-r^2} \left| \left(\frac{3\,\mathrm{sen}^2\theta\cos\psi\,\mathrm{sen}\psi}{r^3} \right) \right| \phi_{3z^2-r^2} \rangle =$$

$$= \langle \phi_{x^2-y^2} \left| \left(\frac{3\,\mathrm{sen}^2\theta\cos\psi\,\mathrm{sen}\psi}{r^3} \right) \right| \phi_{x^2-y^2} \rangle = 0$$

Assim, $V_{xy} = 0$ bem como os outros termos não diagonais do tensor gradiente de campo elétrico.

- APÊNDICE B -

CÁLCULO DE UM $E_{p,q}$ DA TABELA DE SLATER-KOSTER

Ilustraremos aqui o cálculo de um elemento $E_{n,m}$ dado pela relação III-16 do texto, expressando porém, as funções dos orbitais que compoem o argumento da integral, em termos de um sistema de eixos cuja direção $\hat{z}$ coincida com o vetor $\vec{R}$ que liga os dois átomos em questão. Queremos expressar assim, as integrais :

$$E_{n,m}(L,M,N) = \int \phi_m^*(\vec{r})\ \Delta U(\vec{r})\ \phi_n(r-R)\ d\vec{r} \qquad \text{(B-1)}$$

em termos dos cossenos diretores L,M,N do vetor $\vec{R}$ e das integrais moleculares dados respectivamente por :

$$\begin{aligned} L &= \operatorname{sen}\beta \cos\gamma \\ M &= \operatorname{sen}\beta \operatorname{sen}\gamma \\ N &= \cos\beta \end{aligned} \qquad \text{(B-2)}$$

$$dd\sigma = \langle \phi_{3z'^2-r'^2} | \Delta U | \phi_{3z'^2-r'^2} \rangle \qquad \text{(B-3.a)}$$

$$dd\pi = \langle \phi_{y'z'} | \Delta U | \phi_{y'z'} \rangle = \langle \phi_{z'x'} | \Delta U | \phi_{z'x'} \rangle \qquad \text{(B-3.b)}$$

$$dd\delta = \langle \phi_{x'y'} | \Delta U | \phi_{x'y'} \rangle = \langle \phi_{x'^2-y'^2} | \Delta U | \phi_{x'^2-y'^2} \rangle \qquad \text{(B-3.c)}$$

Aqui, conforme notação utilizada no texto, o índice "linha " refere-se ao novo sistema de eixos girados, os ângulos β e γ são os ângulos de Euler e tomamos apenas duas rotações, fixando apenas o eixo $\hat{z}'$, na direção de $\vec{R}$. Como exemplo calculamos, em termos das integrais, moleculares o elemento $E_{xy,x^2-y^2}(L,M,N)$ dado por :

$$E_{xy,x^2-y^2}(L,M,N,) = \int \phi_{xy}^{(\vec{r})} \Delta U(\vec{r}) \phi_{x^2-y^2}(\vec{r}-\vec{R}) \, d\vec{r} = \langle \phi_{xy} | \Delta U | \phi_{x^2-y^2} \rangle \tag{B-4}$$

As funções ϕ_{xy} e $\phi_{x^2-y^2}$ são dadas pela Tabela III-1 do texto onde também estão ilustradas todas as outras funções reais representando os cinco orbitais d . Conforme já mencionado, como os orbitais possuem simetria radial, a rotação do sitema de eixos modifica somente a parte angular das funções. Temos que a aplicação do operador rotação $P_R(O,\beta,\gamma)$ ao harmônico esférico real $Y_{\ell m}(\theta,\psi)$ é definido segundo a seguinte relação [14] :

$$P_R(O,\beta,\gamma)\, Y_{\ell m}(\theta,\psi) = \sum_{m'=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m'}(\theta',\psi')\, D^{(\ell)}_{m'm}(O,\beta,\gamma) \tag{B-5}$$

Os coeficientes $D^{(\ell)}_{m',m}(\alpha,\beta,\gamma)$ para $\ell = 2$ estão à mostra na Tabela B-1 . Por comodidade, omitiremos os ângulos (θ,ψ) , (θ',ψ') , (β,γ) nas expressões, escrevendo-os explicitamente quando houver necessidade. Observando a Tabela B-1 notamos a seguinte relação :

$$D^{(2)}_{-m',-m} = (-1)^{m'+m}\, D^{*(2)}_{m',m} \tag{B-6}$$

T A B E L A B-1

$D^{(2)}_{m'm}(\alpha,\beta,\gamma)$ (Referência 14)

m' \ m	2	1	0	- 1	- 2
2	$\frac{1}{4}(1+\cos\beta)^2 \times e^{2i\alpha+2i\gamma}$	$\frac{1}{2}\sin\beta(1+\cos\beta) \times e^{2i\alpha+i\gamma}$	$\sqrt{\frac{3}{8}}\sin^2\beta\, e^{2i\alpha}$	$\frac{1}{2}\sin\beta(1-\cos\beta) \times e^{2i\alpha-i\gamma}$	$\frac{1}{4}(1-\cos\beta)^2 \times e^{2i\alpha-2i\gamma}$
1	$-\frac{1}{2}\sin\beta(1+\cos\beta) \times e^{i\alpha+2i\gamma}$	$\frac{1}{2}(2\cos^2\beta+\cos\beta-1) \times e^{i\alpha+i\gamma}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}\sin\beta\cos\beta\, e^{i\alpha}$	$-\frac{1}{2}(2\cos^2\beta-\cos\beta-1) \times e^{i\alpha-i\gamma}$	$\frac{1}{2}\sin\beta(1-\cos\beta) \times e^{i\alpha-2i\gamma}$
0	$\sqrt{\frac{3}{8}}\sin^2\beta\, e^{2i\gamma}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}\sin\beta\cos\beta\, e^{i\gamma}$	$\frac{3}{2}\cos^2\beta-\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}\sin\beta\cos\beta\, e^{-i\gamma}$	$\sqrt{\frac{3}{8}}\sin^2\beta\, e^{-2i\gamma}$
- 1	$-\frac{1}{2}\sin\beta(1-\cos\beta) \times e^{-i\alpha+2i\gamma}$	$-\frac{1}{2}(2\cos^2\beta-\cos\beta-1) \times e^{-i\alpha+i\gamma}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}\sin\beta\cos\beta\, e^{-i\alpha}$	$\frac{1}{2}(2\cos^2\beta+\cos\beta-1) \times e^{-i\alpha-i\gamma}$	$\frac{1}{2}\sin\beta(1+\cos\beta) \times e^{-i\alpha-2i\gamma}$
- 2	$\frac{1}{4}(1-\cos\beta)^2 \times e^{-2i\alpha+2i\gamma}$	$-\frac{1}{2}\sin\beta(1-\cos\beta) \times e^{-2i\alpha+i\gamma}$	$\sqrt{\frac{3}{8}}\sin^2\beta\, e^{-2i\alpha}$	$-\frac{1}{2}\sin\beta(1+\cos\beta) \times e^{-2i\alpha-i\gamma}$	$\frac{1}{4}(1+\cos\beta)^2 \times e^{-2i\alpha-2i\gamma}$

Aplicando inicialmente o operador rotação à função $|\phi_{xy}>$ temos segundo a Tabela III-1 :

$$P_R|\phi_{xy}> = A\,P_R(-Y_{22} + Y_{2-2}) \qquad \text{(B-7)}$$

onde

$$A = \sqrt{\frac{4\pi}{6}}\sqrt{\frac{1}{2}}\; i\; r^2 \qquad \text{(B-8)}$$

Utilizando a relação B-5 para a atuação do operador rotação sobre os harmônicos esféricos, a expressão B-7 fica :

$$P_R|\phi_{xy}> = \sum_{m'=-2}^{2} A\,Y_{2m'}(D^{(2)}_{m',-2} - D^{(2)}_{m',2}) = A\left\{Y_{2-2}(D^{(2)}_{-2,-2} - D^{(2)}_{-2,2}) + \right.$$

$$+ Y_{2-1}(D^{(2)}_{-1,-2} - D^{(2)}_{-1,2}) + Y_{20}(D^{(2)}_{0,-2} - D^{(2)}_{0,2}) + Y_{21}(D^{(2)}_{1,-2} - D^{(2)}_{1,2}) +$$

$$\left. + Y_{22}(D^{(2)}_{2,-2} - D^{(2)}_{2,2})\right\} \qquad \text{(B-9)}$$

Esta expressão pode ser escrita, utilizando-se a relação B-6 entre os vários coeficientes $D_{-m',-m}$ e seus complexos conjugados, na forma :

$$P_R|\phi_{xy}> = A\left[Y_{20}(D_{0,-2} - D_{0,2}) + Y_{2-2}(D^*_{2,2} - D^*_{2-2}) - Y_{22}(D_{2,2} - D_{2,-2}) + \right.$$

$$\left. + Y_{2-1}(D_{-1,-2} - D_{-1,2}) + Y_{21}(-D^*_{-1,2} + D^*_{-1,-2})\right] \qquad \text{(B-10)}$$

Separando agora, os coeficientes complexos em partes real e imaginária, podemos agrupar os harmônicos esféricos e a expressão acima fica :

$$P_R|\phi_{xy}> = A\Big[Y_{20}(D_{0-2} - D_{02}) + (Y_{2-2} - Y_{22})\,\mathrm{Re}(D_{2,2} - D_{2-2}) +$$

$$- (Y_{2-2} + Y_{22})\, i\,\mathrm{Im}(D_{22} - D_{2-2}) + (Y_{2-1} + Y_{21})\,\mathrm{Re}(-D_{-1,2} + D_{-1-2}) +$$

$$+ (Y_{2-1} - Y_{21})\, i\,\mathrm{Im}(D_{-1,-2} + D_{-1,2})\Big] \qquad \text{(B-11)}$$

Com a constante A definida pela relação B-8 vemos que as combinações de harmônios esféricos multiplicadas por A fornecem as funções ϕ_n apresentadas na Tabela III-1 do texto, expressas no novo sistema de eixos. A relação B-11 acima, que expressa a aplicação do operador rotação P_R num orbital com simetria xy fica então :

$$P_R|\phi_{xy}> = \Big\{\frac{i}{\sqrt{2}}\,|\phi_{3z'^2-r'^2}>(D_{0-2} - D_{02}) + |\phi_{x'y'}>\mathrm{Re}(D_{2,2} - D_{2,-2}) +$$

$$+ |\phi_{x'^2-y'^2}>\mathrm{Im}(D_{2,2} - D_{2,-2}) + |\phi_{y'z'}>\mathrm{Re}(D_{-1.-2} - D_{-1,2}) +$$

$$- |\phi_{z'x'}>\mathrm{Im}(D_{-1,-2} - D_{-1,2})\Big\} \qquad \text{(B-12)}$$

Apliquemos agora o operador rotação no outro orbital escolhido, ou seja, um orbital com simetria x^2-y^2 . Segundo a Tabela III-1 temos :

$$P_R|\phi_{x^2-y^2}> = B\,P_R(Y_{22} + Y_{2-2}) \qquad \text{(B-13)}$$

onde

$$B = \sqrt{\frac{4\pi}{5}}\,\sqrt{\frac{1}{2}}\;r^2 \qquad \text{(B-14)}$$

Utilizando novamente o procedimento acima descrito temos :

$$P_R|\phi_{x^2-y^2}> = B\Big[Y_{20}(D_{02} + D_{0-2}) + (Y_{2-2} + Y_{22})\,\mathrm{Re}(D_{-22} + D_{-2-2}) +$$

$$+ (Y_{2-2} - Y_{22})\; i\,\mathrm{Im}(D_{-2,-2} + D_{-2,2}) + (Y_{2-1} + Y_{21})\;\times$$

$$\times\;\mathrm{Re}(D_{-12} + D_{-1-2}) + (Y_{2-1} + Y_{21})\; i\,\mathrm{Im}(D_{-1-2} + D_{-1,2})\Big]$$

(B-15)

Segundo a Tabela III-1 que fornece os orbitais $|\phi_n>$ temos portanto :

$$P_R|\phi_{x^2-y^2}> = \Big[\frac{1}{\sqrt{2}}(D_{02} + D_{0-2})\;|\,\phi_{3z'^2-r'^2}> +$$

$$+ \mathrm{Re}(D_{-22} + D_{-2-2}) \mid \phi_{x'^2-y'^2} > +$$

$$+ \mathrm{Im}(D_{-2-2} + D_{-22}) \mid \phi_{x'y'} > +$$

$$+ \mathrm{Re}(D_{-12} + D_{-1,-2}) \mid \phi_{z'x'} > +$$

$$+ \mathrm{Im}(D_{-1,-2} + D_{-1,2}) \mid \phi_{y'z'} > \Bigg] \qquad \text{(B-16)}$$

Podemos agora calcular a integral $E_{xy,x^2-y^2}(L,M,N)$ expressa em termos dos novos sistemas de eixos na forma :

$$E_{xy,x^2-y^2}(L,M,N) = < \phi_{xy} \mid P_R^{\dagger} \Delta U P_R \mid \phi_{x^2-y^2} > = \int (P_R \phi_{xy}^{*}) \Delta U (P_R \phi_{x^2-y^2}) \, d\vec{r}$$

(B-17)

utilizando as expressões B-12 e B-15 a expressão acima fica :

$$< \phi_{xy} \mid P_R^{\dagger} \Delta U P_R \mid \phi_{x^2-y^2} > = \Bigg\{ \Bigg[\frac{i}{\sqrt{2}} (D_{0-2} - D_{02}) < \phi_{3z'^2-r'^2} \mid + \mathrm{Re}(D_{2,2} -$$

$$+ D_{2,-2}) < \phi_{x'y'} \mid + \mathrm{Im}(D_{22} - D_{2-2}) < \phi_{x'^2-y'^2} \mid +$$

$$+ \mathrm{Re}(D_{-1,-2} - D_{-12}) < \phi_{y'z'} \mid - \mathrm{Im}(D_{-1-2} -$$

$$+ D_{-12} < \phi_{z'x'} | \Big] \Delta U \Big[\frac{1}{\sqrt{2}} (D_{02} + D_{0-2}) \, |\phi_{3z'^2-r'^2} > +$$

$$+ \mathrm{Re}(D_{-22} + D_{-2-2}) |\phi_{x'^2-y'^2} > + \mathrm{Im}(D_{-2-2} + D_{-22}) |\phi_{x'y'} > +$$

$$+ \mathrm{Re}(D_{-12} + D_{-1-2}) |\phi_{z'x'} > + \mathrm{Im}(D_{-1-2} + D_{-1,2}) |\phi_{y'z'} > \Big] \Big\}$$

(B-18)

Lembrando que os orbitais foram escolhidos como ortogonais entre si temos da expressão acima que :

$$E_{xy,x^2-y^2} = \Big\{ \frac{i}{2} (D_{0-2} - D_{02})(D_{02} + D_{0-2}) < \phi_{3z'^2-r'^2} | \Delta U | \phi_{3z'^2-r'^2} > +$$

$$+ \mathrm{Re}(D_{2,2} - D_{2-2}) \; \mathrm{Im}(D_{-2-2} + D_{-22}) < \phi_{x'y'} | \Delta U | \phi_{x'y'} > +$$

$$+ \mathrm{Im}(D_{22} - D_{2-2}) \; \mathrm{Re}(D_{-2,2} + D_{-2-2}) < \phi_{x'^2-y'^2} | \Delta U | \phi_{x'^2-y'^2} > +$$

$$+ \mathrm{Re}(D_{-1,-2} - D_{-1,2}) \; \mathrm{Im}(D_{-1-2} + D_{-1.2}) < \phi_{y'z'} | \Delta U | \phi_{y'z'} > -$$

$$+ \mathrm{Im}(D_{-1,-2} - D_{-2,2}) \; \mathrm{Re}(D_{-1,2} + D_{-1,-2}) < \phi_{z'x'} | \Delta U | \phi_{z'x'} > \Big\}$$

(B-19)

Segundo as relações B-3 para as integrais moleculares $dd\sigma$, $dd\pi$ e $dd\delta$, esta expressão pode ser escrita como :

$$E_{xy,x^2-y^2} = \left\{ \frac{i}{2} (D_{0-2} - D_{02})(D_{02} + D_{0-2}) dd\sigma + \left[Re(D_{22} - D_{2-2}) \; Im(D_{-2-2} + D_{-22}) + Re(D_{-22} + D_{-2-2}) \; Im(D_{22} - D_{2-2}) \right] dd\delta + \left[Re(D_{-1-2} + D_{-12}) \; Im(D_{-1-2} + D_{-12}) - Im(D_{-1-2} - D_{-12}) \; Re(D_{-12} + D_{-1-2}) \right] dd\pi \right\}$$

(B-20)

Os valores dos coeficientes $D^{(2)}_{m',m}$ estão expressos como função explícita dos ângulos α, β e γ na Tabela B-1. Tomando $\alpha = 0$, é final verificar que a expressão B-20 acima se torna :

$$E_{xy,x^2-y^2} = \frac{3}{2} sen^2\beta sen\gamma cos\gamma (sen^2\beta cos^2\gamma - sen^2\beta sen^2\gamma) \; dd\sigma \; + \; 2sen^2\beta cos\gamma sen\gamma (sen^2\beta sen^2\gamma - sen^2\beta cos^2\gamma) \; dd\pi \; + \; \frac{1}{2} sen^2\beta sen\gamma cos\gamma (sen^2\beta cos^2\gamma - sen^2\beta sen^2\gamma) \; dd\delta$$

(B-21)

Substituindo então agora as relações B-2 para os cossenos diretores L,M,N do vetor $\vec{R}$, em termos dos ângulos da rotação β e γ, chegamos à expressão tabelada por Slater-Koster[13]:

$$E_{xy,x^2-y^2} = \frac{3}{2} LM(L^2 - M^2)\, dd\sigma + 2LM(M^2 - L^2)\, dd\pi + \frac{1}{2} LM(L^2 - M^2)\, dd\delta \qquad \text{(B-22)}$$

Esta expressão, ilustra como é possível determinar as integrais $E_{n,m}$ que aparecem numa matriz LCAO, em termos de integrais moleculares e dos cossenos diretores do vetor que liga os átomos onde estão localizados os orbitais n e m. A Tabela I de Slater-Koster[13] mostra todas as combinações dos orbitais n e m existentes possíveis.

- APÊNDICE C -

DEDUÇÃO DA EXPANSÃO DA PARTE EXTERNA DE UM ORBITAL MUFFIN-TIN LOCALIZADO NO PONTO $\vec{R}$, EM TORNO DA ORIGEM

Mostraremos aqui, como a parte externa de um orbital "muffin-tin" (OMT) localizado no ponto $\vec{R}$, pode ser expandida em momento angular em torno da origem. Por motivo de clareza, dividimos este apêndice em duas partes. Na primeira (C-1), deduziremos a expansão do produto $n_\ell(k|\vec{r}-\vec{R}|)\ Y_{\ell m}(\hat{r-R})$. Esta expressão é não trivial e será utiliza la na segunda parte (C-2), onde estabeleceremos a relação III-42 do texto, válida para $r < R$.

C-1

Faremos agora, a dedução da expansão do $n_\ell(k|\vec{r}-\vec{R}|)$ x $Y_{\ell m}(\hat{r-R})$ [31].

Consideremos a seguinte expansão[32]:

$$e^{i\vec{k}.\vec{r}} = 4\pi \sum_L i^\ell j_\ell(kr)\ Y^*_{\ell m}(\hat{k})\ Y_{\ell m}(\hat{r}) \qquad \text{(C-1)}$$

onde $j_\ell(kr)$ é a função esférica de Bessel[33] e como anteriormente, o par ℓ, m é denotado por L. Da mesma forma:

$$e^{i\vec{k}.(\vec{r}-\vec{R})} = 4\pi \sum_{L'''} i^{\ell'''}\ j_{\ell'''}(k|\vec{r}-\vec{R}|)\ Y^*_{\ell''' m'''}(\hat{k})\ Y_{\ell''' m'''}(\hat{r-R}) \qquad \text{(C-2)}$$

que pode também ser escrito como:

$$e^{i\vec{k}.(\vec{r}-\vec{R})} = e^{i\vec{k}.\vec{r}}\ e^{-i\vec{k}.\vec{R}} = \Big[4\pi \sum_{L'} i^{\ell'} j_{\ell'}(kr)\ Y^*_{\ell' m'}(\hat{k})\ Y_{\ell m}(\hat{r}) \quad x$$

$$\times \quad 4\pi \sum_{L''} (-i)^{\ell''} j_{\ell''}(kR)\, Y_{\ell''m''}(\hat{k})\, Y^*_{\ell''m''}(\hat{R})\Big] \qquad \text{(C-3)}$$

Multiplicando C-2 por $Y_{\ell m}(\hat{k})$ e integrando sobre o ângulo sólido $d\Omega_k = \operatorname{sen}\theta_k\, d\theta_k\, d\phi_k$ temos :

$$\int e^{i\vec{k}.(\vec{r}.\vec{R})}\, Y_{\ell m}(\hat{k})\, d\Omega_k = \Big[4\pi \sum_{L'''} i^{\ell'''} Y_{\ell'''m'''}(\hat{r-R})\, j_{\ell'''}(k|\vec{r}-\vec{R}|) \times$$

$$\times \int \underbrace{Y_{\ell'''m'''}(\hat{k})\, Y_{\ell m}(\hat{k})}_{\delta_{L''',L}}\, d\Omega_k\Big]$$

ou seja :

$$\int e^{i\vec{k}.(\vec{r}-\vec{R})}\, Y_{\ell m}(\hat{k})\, d\Omega_k = 4\pi i^{\ell} j_{\ell}(k|\vec{r}-\vec{R}|)\, Y_{\ell m}(\hat{r-R}) \qquad \text{(C-4)}$$

Multiplicando C-3 por $Y_{\ell m}(\hat{k})$ e integrando em $d\Omega_k$ temos :

$$\int e^{i\vec{k}.(\vec{r}-\vec{R})}\, Y_{\ell m}(\hat{k})\, d\Omega_k = \Big[4\pi \sum_{L''} (-i)^{\ell''} j_{\ell''}(kR)\, Y^*_{\ell''m''}(\hat{R}) \times$$

$$\times\, 4\pi \sum_{L'} i^{\ell'} j_{\ell'}(kr)\, Y_{\ell'm'}(\hat{r})\, I_{L'}(L''|L)\Big] \qquad \text{(C-5)}$$

onde definimos $I_{L'}(L''|L) = \int Y^*_{\ell'm'}(\hat{k})\, Y_{\ell''m''}(\hat{k})\, Y_{\ell m}(\hat{k})\, d\Omega_k$. Lembrando que $(-i)^{\ell''} = i^{\ell''}$ e que $I_{L'}(L''|L)$ é a chamada integral de Gaunt de Harmônicos esféricos[34] C-5 é escrita como :

$$\int e^{i\vec{k}.(\vec{r}-\vec{R})}\, Y_{\ell m}(\hat{k})\, d\Omega_k = \Big[4\pi \sum_{L''} j_{\ell''}(kR)\, Y^*_{\ell''}(R)\; 4\pi \sum_{L'} i^{\ell'-\ell''} I_{L'}(L''|L) \times$$

$$\times \quad Y_{\ell' m'}(\hat{r})\, j_{\ell'}(kR) \Big] \qquad \text{(C-6)}$$

Os lados direitos de C-6 e C-4 devem ser iguais uma vez que os lados esquerdos o são. Assim :

$$4\pi i^{\ell} j_{\ell}(k|\vec{r}-\vec{R}|)\, Y_{\ell m}(\hat{r-R}) = \Big[4\pi \sum_{L''} j_{\ell''}(kR)\, Y^{*}_{\ell'' m''}(\hat{R}) \quad \times$$

$$\times \quad 4\pi \sum_{L'} i^{\ell'-\ell''}\, I_{L'}(L''|L)\, Y_{\ell' m'}(\hat{r})\, j_{\ell'}(kr) \Big]$$

Desta expressão chegamos à relação :

$$j_{\ell}(k|\vec{r}-\vec{R}|)\, Y_{\ell m}(\hat{r-R}) = \Big[\sum_{L''} j_{\ell''}(kR)\, Y^{*}_{\ell''' m'''}(\hat{R})\; 4\pi \sum_{L'} i^{\ell'-\ell-\ell''} \quad \times$$

$$\times \quad I_{L'}(L''|L)\, Y_{\ell' m'}(\hat{r})\, j_{\ell'}(kr) \Big] \qquad \text{(C-7)}$$

Consideremos agora, a seguinte expansão da onda esférica[35]:

$$\frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{R}|}}{4\pi|\vec{r}-\vec{R}|} = i\,k \sum_{L} j_{\ell}(kr_{<})\, h^{(1)}_{\ell}(kr_{>})\, Y^{*}_{\ell m}(\hat{r})\, Y_{\ell m}(\hat{R}) \qquad \text{(C-8)}$$

Sua parte real é

$$\frac{\mathrm{Cos}(k|\vec{r}-\vec{R}|)}{4\pi|\vec{r}-\vec{R}|} = -\,k \sum_{L} j_{\ell}(kr_{<})\, n_{\ell}(kr_{>})\, Y^{*}_{\ell m}(\hat{r})\, Y_{\ell m}(\hat{R}) \qquad \text{(C-9)}$$

onde $n_\ell(x)$ é a função esférica de Neumann, $h_\ell^{(1)}(x) = j_\ell(x) + i n_\ell(x)$ é a função esférica de Hankel, e estamos interessados no caso onde :

$$r_< = \min(R,r) = r$$
$$r_> = \max(R,r) = R \qquad \text{(C-10)}$$

Escolhemos inicialmente um dado $\vec{r}'$ arbitrário tal que $r_< = |\vec{r}-\vec{r}'|$ e $r_> = R$. Desta forma a expressão C-9 para $R > |r-r'|$ é :

$$\frac{\cos(k|\vec{r}-\vec{R}-\vec{r}'|)}{4\pi|\vec{r}-\vec{R}-\vec{r}'|} = -k \sum_{L''} n_{\ell''}(kR)\, Y_{\ell''m''}(\hat{R})\, j_{\ell''}(k|\vec{r}-\vec{r}'|)\, Y^*_{\ell''m''}(\hat{r-r'}) \qquad \text{(C-11)}$$

lembrando que $\left[j_\ell(x)\, Y_{\ell m}(\hat{x})\right]^* = j_\ell(x)\, Y^*_{\ell m}(\hat{x})$ podemos substituir C-7 em C-11 trocando o índice L'' por L obtendo :

$$\frac{\cos(k|\vec{r}-\vec{R}-\vec{r}'|)}{4\pi|\vec{r}-\vec{R}-\vec{r}'|} = \Bigg[-k \sum_{L} j_\ell(kr')\, Y_{\ell m}(\hat{r}') \sum_{L''} n_{\ell''}(kR)\, Y_{\ell''m''}(\hat{R}) \times$$
$$\times\, 4\pi \sum_{L'} (-i)^{\ell'-\ell-\ell'}\, I_{L'}(L|L'')^*\, Y^*_{\ell'm'}(\hat{r})\, j_{\ell'}(lr) \Bigg] \qquad \text{(C-12)}$$

Novamente da expressão C-9 escolhendo agora $r_< = r'$ e $r_> = |\vec{r}-\vec{R}|$, temos a seguinte relação válidada para $|\vec{r}-\vec{R}| > r'$

$$\frac{\cos(k|\vec{r}-\vec{R}-\vec{r}'|)}{4\pi|\vec{r}-\vec{R}-\vec{r}'|} = -k \sum_{L} j_\ell(kr')\, Y^*_{\ell m}(\hat{r-R})\, n_\ell(k|\vec{r}-\vec{R}|)\, Y_{\ell m}(\hat{r}') \qquad \text{(C-13)}$$

Como $\vec{r}'$ foi escolhido arbitrariamente, somente como artifício de cálculo, podemos estabelecer sempre a condição $R > r'$. Isto acontecendo, desde que tenhamos $R > r$, a expressão C-12 é equivalente à expressão C-13 Igualando as expressões C-12 e C-13, obtemos :

$$\left[-k \sum_{L} j_{\ell}(kr')\, Y_{\ell m}(\hat{r}') \sum_{L''} n_{\ell''}(kR)\, Y_{\ell'' m''}(\hat{R})\, 4\pi \sum_{L'} (-i)^{\ell'-\ell-\ell''} I_{L'}(L|L'')^{*} \times \right.$$

$$\left. \times\, Y^{*}_{\ell' m'}(\hat{r})\, j_{\ell'}(kr)\right] = -k \sum_{L} j_{\ell}(kr')\, Y^{*}_{\ell m}(\hat{r-R})\, n_{\ell}(k|\vec{r}-\vec{R}|)\, Y_{\ell m}(\hat{r}')$$

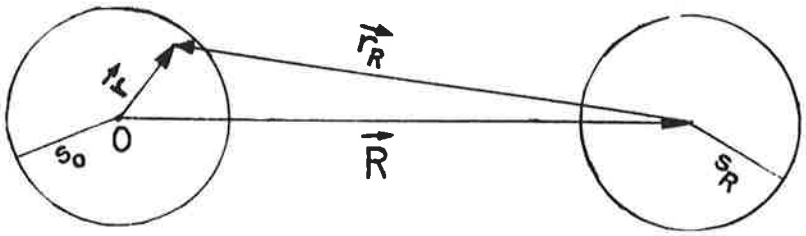
Lembrando que a integral de Gaunt é real, ou seja $I_{L'}(L|L'')^{*} = I_{L'}(L|L'')$ temos portanto :

$$n_{\ell}(k|\vec{r}-\vec{R}|)\, Y_{\ell m}(\hat{r-R}) = \left[4\pi \sum_{L'} i^{\ell'-\ell-\ell''} j_{\ell'}(kr)\, Y_{\ell' m'}(\hat{r}) \sum_{L''} n_{\ell''}(kR) \times \right.$$

$$\left. \times\, Y^{*}_{\ell'' m''}(\hat{R})\, I_{L'}(L|L'')\right] \qquad \text{(C-14)}$$

C-2

Na figura abaixo assinalamos a origem tomada onde s_0 é o raio da esfera em torno do ponto $\vec{R} = 0$. Mostramos também uma esfera de raio s_R centrada em torno do átomo de interesse localizado no ponto $\vec{R}$.



Queremos obter a expressão utilizada no texto, que fornece a expansão da parte que se extende para dentro da esfera de raio s_0, do OMT centrado em $\vec{R}$. Esta expansão, válida potanto para $R > r$ é :

$$\chi_{\ell m}(E,\vec{r}-\vec{R}) = -\sum_{\ell' m'} \left(\frac{r}{s}\right)^{\ell'} \frac{i^{\ell'} Y_{\ell' m'}(\hat{r})}{2(2\ell'+1)} S_{\ell' m';\ell m}(\hat{R})\ \chi_{\ell}(E,s)$$

onde utilizamos $\lambda = \ell + \ell'$, $\mu = m' - m$ e temos :

$$S_{\ell' m';\ell m}(\hat{R}) = (4\pi)^{1/2} (-i)^{\lambda}\ Y^*_{\lambda\mu}(\hat{R}) \left(\frac{R}{s}\right)^{-\lambda-1} (-1)^{m+1}\ \times$$

$$\times\ 2\left[\frac{(2\ell'+1)(2\ell+1)}{2\lambda+1}\ \frac{(\lambda+\mu)!(\lambda-\mu)!}{(\ell'+m')!(\ell'-m')!(\ell+m)!(\ell-m)!}\right]^{1/2}$$

Observemos da figura, que r_R é a coordenada radial que descreve um OMT centrado no ponto $\vec{R}$. Como estamos interessados naquilo que acontece em torno da origem, ou seja, dentro da região esférica de raio s_0, escrevemos $\vec{r}_R$ em função da coordenada local $\vec{r}$ e do vetor $\vec{R}$ que une os dois átomos : $\vec{r}_R = \vec{r} - \vec{R}$.

Conforme definido no texto o orbital "muffin-tin", centrado em torno da origem, $\chi_{\ell m}(E,r)$, é dado por :

$$\chi_{\ell m}(E,\vec{r}) = i^{\ell} Y_{\ell m}(\hat{r})\ \phi_{\ell}(E,s) \begin{cases} \dfrac{\phi_{\ell}(E,r)}{\phi_{\ell}(E,s)} - \dfrac{D_{\ell}(E)+\ell+1}{2\ell+1}\left(\dfrac{r}{s}\right)^{\ell} & \text{para } r \leq s \\[2ex] \dfrac{\ell-D_{\ell}(E)}{2\ell+1}\left(\dfrac{r}{s}\right)^{-\ell-1} & \text{para } r \geq s \end{cases} \qquad \text{(C-15)}$$

Temos que para $r \geq s$, ou seja, fora da esfera considerada, $\chi_{\ell m}(E,\vec{r})$ é solução da equação de Laplace $\nabla^2\chi = 0$. Iniciemos entretanto, obtendo uma relação para funções $\chi_{\ell m}(k,\vec{r})$ que obedecem à equação de Helmholtz $\nabla^2\chi + k^2\chi = 0$, observando que esta recai na equação de Laplace quando $k^2 = 0$.

A solução da equação $(\nabla^2 + k^2)\ \chi_{R\ell n}(k,\vec{r}) = 0$ é :

$$\begin{cases} \chi_{R\ell m}(k,\vec{r}) = J_\ell(k,r)\ i^\ell Y_{\ell m}(\hat{r}) & \text{se } |r| < s_0 \\ \chi_{R\ell m}(k,\vec{r}) = N_\ell(k,r)\ i^\ell Y_{\ell m}(\hat{r}) & \text{se } |\vec{r}| > s_0 \end{cases} \qquad \text{(C-16)}$$

Aqui, por conveniência, utilizamos a normalização sugerida por Andersen et. al.[36], definindo :

$$J_\ell(k,r) = k^{-\ell}\ j_\ell(kr)$$

$$N_\ell(k,r) = -\ k^{\ell+1}\ n_\ell(kr) \qquad \text{(C-17)}$$

As funções $j_\ell(x)$ e $n_\ell(x)$ são respectivamente as funções esféricas de Bessel [33] e de Neumann[33]. Esta normalização diferente da usual, foi escolhida uma vez que estamos interessados em obter uma solução da equação de Helmholtz que não continue dependente de k ao tomarmos o limite para k^2 tendendo a zero e portanto não se anule quando fazemos $k^2 = 0$. As funções C-17 são úteis pois seus limites para k^2 tendendo a zero se tornam independentes de k , ou seja :

$$\lim_{k^2\to 0} J_\ell(kr) = -\frac{k^{-\ell}(kr)^\ell}{(2\ell+1)!}\, 2^\ell \ell! = \frac{r^\ell 2^\ell \ell!}{(2\ell+1)!} \tag{C-18}$$

$$\lim_{k^2\to 0} N_\ell(kr) = K^{\ell+1}(-)K^{-\ell-1}\,\frac{r^{-\ell-1}(2\ell)!}{2^\ell \ell!} = \frac{r^{-\ell-1}(2\ell)!}{2^\ell \ell!}$$

Note-se que as expressões acima fazem com que $\chi_{R\ell m}$ conforme definido em C-16, no limite para $k^2 = 0$, possua a mesma dependência que $\chi_{\ell m}$ de interesse aqui, definida em C-15.

Para um orbital centrado no ponto $\vec{R}$, a expressão para $|\vec{r}| < s_0 \longrightarrow |\vec{r}_R| > s_R \longrightarrow |\vec{R}| > |\vec{r}|$ é:

$$\chi_{R\ell m}(k,\vec{r}_R) = \chi_{R\ell m}(k,\vec{r}-\vec{R}) = -\,k^{\ell+1}\, n_\ell(k|\vec{r}-\vec{R}|)\; Y_{\ell m}(\widehat{r-R})\; i^\ell \tag{C-19}$$

podemos expandir o produto $n_\ell(k|\vec{r}-\vec{R}|)\; Y_{\ell m}(\widehat{r-R})$ da forma descrita no Apêndice C-1. Conforme denotamos até agora, L indica o par (ℓ,m), L' o par $(\ell' m')$ assim por diante. Lembramos também que $I_{L'}(L|L'')$ é a integral de Gaunt dada por:

$$I_{L'}(L|L'') = \int Y^*_{\ell' m'}(\hat{k})\; Y_{\ell'' m''}(\hat{k})\; Y_{\ell m}(\hat{k})\; d\Omega_k \tag{C-20}$$

A expansão dada por C-14 expressa a função centrada em $\vec{R}$ em termos das funções locais em torno de $\vec{R} = 0$. Assim obtemos:

$$\chi_{R\ell m}(k,\vec{r}_R) = \Bigg[-k^{\ell+1} i^\ell \sum_{\ell' m'} i^{\ell'-\ell}\; j_{\ell'}(kr)\, Y_{\ell' m'}(\hat{r})\; 4\pi \sum_{\ell'' m''} I_{L'}(L|L'')\; x$$

INSTITUTO DE FÍSICA

$$\times\ n_{\ell''}(kR)\ i^{-\ell''}\ Y^*_{\ell''m''}(\hat{R})\Big] \qquad \text{(C-21)}$$

Fazendo a mudança de variáveis C-17 está expressão fica :

$$i^{\ell} N_{\ell}(k|\vec{r}-\vec{R}|)\ Y_{\ell m}(\hat{r-R}) = \Big[i^{\ell} \sum_{\ell' m'} i^{\ell'-\ell} J_{\ell'}(kr)\ Y_{\ell' m'}(\hat{r}) \sum_{\ell'' m''} I_L(L|L'')\ \times$$

$$\times\ k^{\ell+\ell'-\ell''}\ N_{\ell''}(kR)\ i^{-\ell''}\ Y^*_{\ell'' m''}(\hat{R})\Big] \qquad \text{(C-22)}$$

Por outro lado, sabemos que integral de Gaunt é não nula somente quando são satisfeitas as seguintes condições[37].

$$|\ell-\ell'| \leq \ell'' \leq \ell + \ell \qquad \text{(a)}$$

$$\text{(C-23)}$$

$$m'' = m' - m \qquad \text{(b)}$$

Destas condições vemos que o expoente de k na expressão C-21 é sempre positivo ou nulo, uma vez que ℓ, ℓ' e ℓ'' são todos positivos ou nulos e $\ell'' \leq \ell' + \ell$. Para expoentes positivo temos :

$$\lim_{k^2\to 0} k^{\ell+\ell'-\ell''} = \begin{cases} \lim\limits_{k^2\to 0} k^{0} = 1 & \text{se } \ell+\ell'-\ell''=0 \\ \lim\limits_{k^2\to 0} k^{\ell+\ell'-\ell''} = 0 & \text{se } \ell+\ell'-\ell''\neq 0 \end{cases}$$

Portando, só sobrevivem os termos na somatória em ℓ'' para os quais $\ell'' = \ell + \ell'$, ou seja, aqueles que tornam nulo o expoente de k . Tomando agora o $\lim_{k^2 \to 0}$ nos dois lados de C-22 vem :

$$i^{\ell} Y_{\ell m}(\hat{r-R}) \frac{(2\ell)!}{2^{\ell}\ell!} |\vec{r}-\vec{R}|^{-\ell-1} = \left[\sum_{\ell' m'} Y_{\ell' m'}(\hat{r})\, i^{\ell'-\ell''} \frac{r^{\ell'} 2^{\ell'} \ell'!}{(2\ell'+1)!} \times \right.$$

$$\left. \times\ 4\pi\, I_L(L|L'')\, Y^*_{\ell'' m''}(\hat{R})\, R^{-\ell''-1} \frac{(2\ell'')!}{2^{\ell''}\ell''!} \right] \qquad \text{(C-24)}$$

onde $\ell'' = \ell' + \ell$ e usamos os valores limites de J e N dados na expressão C-18 . Mudando as variáveis de $|\vec{r}-\vec{R}|$ para $|\vec{r}-\vec{R}|/s$ temos :

$$i^{\ell} Y_{\ell m}(\hat{r-R}) \frac{(2\ell)!}{2^{\ell}\ell!} \left(\frac{|\vec{r}-\vec{R}|}{s} \right)^{-\ell-1} = \left[\sum_{\ell' m'} Y_{\ell' m'}(\hat{r})\, i^{\ell'-\ell''} \left(\frac{r}{s} \right)^{\ell'} \frac{2^{\ell'} \ell'!}{2\ell'+1)!} \times \right.$$

$$\left. 4\pi\, I_L(L|L'')\, Y^*_{\ell'' m''}(\hat{R}) \left(\frac{R}{s} \right)^{-\ell''-1} \frac{(2\ell'')!}{2^{\ell''}\ell''!} \right]$$

(C-25)

As integrais de Gaunt são dadas em termos dos coeficientes de Clebsch-Gordan por[34] :

$$\int d\Omega\, Y^*_{\ell_3 m_3}\, Y_{\ell_2 \ell_2}\, Y_{\ell_1 \ell_1} = \left\{ \left[\frac{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)}{4\pi(2\ell_3+1)} \right]^{1/2} C(\ell_1 \ell_2 \ell_3 ; m_1 m_2 m_3) \quad \times \right.$$

$$\times\ C(\ell_1\ell_2\ell_3\ ;\ 000)\Bigg\} \qquad \text{(C-26)}$$

Denominamos por conveniência $\lambda = \ell''$ e $\mu = m''$, ou seja :

$$\lambda = \ell + \ell' \qquad \text{(a)}$$

$$\mu = m' - m \qquad \text{(b)} \qquad \text{(C-27)}$$

As integrais de Gaunt têm solução da forma :

$$I_L(L|L'') = \int Y_{\ell'm'}\, Y_{\lambda\mu}\, Y_{\ell m}\, d\Omega = \left[\frac{(2\ell+1)(2\lambda+1)}{4\pi(2\ell'+1)}\right]^{1/2} C(\ell\lambda\ell'\ ;\ m\mu m')\ \times$$

$$\times\ C(\ell\lambda\ell'\ ;\ 000)$$

Os coeficientes de Clebsch-Gordan $C(\ell\lambda\ell'\ ;\ m\mu m')$ e $C(\ell\lambda\ell'\ ;\ 000)$ que aí aparecem são dados, segundo Rose[38], por :

$$C(\ell\lambda\ell'; m\mu m') = \delta_{m',m+\mu}\left[(2\ell'+1)\ \frac{(\ell+\lambda-\ell')!(\ell'+\ell-\lambda)!(\ell'+\lambda-\ell)!}{(\ell+\lambda+\ell'+1)!}\ \times\right.$$

$$\left.\times\ (\ell+m)!(\ell-m)!(\lambda+\mu)!(\lambda-\mu)!(\ell'+m')!(\ell'-m')!\right]^{1/2} \sum_t (-)^t\ \times$$

$$\times\ \Big[t!(\ell+\lambda-\ell'-t)!(\ell-m-t)!(\lambda+\mu-t)!(\ell'-\lambda+m+t)!\ \times$$

$$\times\ (\ell'-\ell-\mu+t)!\Big]^{-1} \qquad \text{(C-28)}$$

e

$$C(\ell\lambda\ell' ; 000) = \left[\frac{(2\ell'+1)(2\ell)!(2\ell')!\ell!\ell!\lambda!\lambda!\ell'!\ell'!}{(2\lambda+1)!} \right]^{1/2} \sum_t (-)^t \times$$

$$\times \left[(2\ell-t)!(\ell-t)!(\ell+\ell'-t)!(-\ell+t)!(\ell'-\ell+t)! \right]^{-1} \qquad \text{(C-29)}$$

É fácil verificar que os termos da somatoria em t que aparece em $C(\ell\lambda\ell' ; m\mu m')$ só são diferentes de zero para $t = \ell-m$ assim :

$$C(\ell\lambda\ell' ; m\mu m') = \left\{ \frac{(2\ell'+1)(2\ell)!(2\ell')!(\ell+m)!(\ell-m)!}{(2\lambda+1)!} (\lambda+\mu)!(\lambda-\mu)! \times \right.$$

$$\left. \times (\ell'-m')!(\ell'+m')! \right\}^{1/2} \left\{ (\ell-m)!(\ell+m)!(\ell'+m')! \times \right.$$

$$\left. \times ('-m')! \right\}^{-1} (-)^{\ell-m} \qquad \text{(C-30)}$$

e

$$C(\ell\lambda\ell' ; 000) = \left[\frac{(2\ell'+1)(2\ell)!(2\ell')!\ell!\ell!\lambda!\lambda!\ell'!\ell'!}{(2\lambda+1)!} \right]^{1/2} (-)^{\ell} \times$$

$$\times \left[\ell!\ell!\ell'!\ell'! \right]^{-1} \qquad \text{(C-31)}$$

Assim, a integral de Gaunt é dada por :

$$I_L(L|L'') = \left\{ \left[\frac{(2\ell+1)(2\ell'+1)(\lambda+\mu)!(\lambda-\mu)!}{4\pi(2\lambda+1)(\ell-m)!(\ell+m)!(\ell'+m')!(\ell'-m')!} \right] \times \right.$$

$$\left. \times \frac{(2\ell)!(2\ell')!}{(2\ )!\ell'\ell'!} (-)^{2\ell-m} \right\} \qquad (C-32)$$

Substituindo este valor na expressão C-5 e lembrando que $(-i)^{\lambda} = i^{-\lambda}$, $(-1)^{m} = (-1)^{-m}$, $(-1)^{2\ell} = (-1)^{2}$, obtemos finalmente a relação procurada :

$$i^{\ell} Y_{\ell m}(\hat{r-R}) \left(\frac{|\vec{r}-\vec{R}|}{s} \right)^{-\ell-1} = \left\{ \sum_{\ell' m'} \left(\frac{r}{s} \right)^{\ell'} \frac{i^{\ell'} Y_{'m'}(\hat{r})}{2(2\ell'+1)} (-i)^{\lambda} Y^{*}_{\lambda\mu}(\hat{R}) \times \right.$$

$$\times \left(\frac{R}{s} \right)^{-\lambda-1} (-1)^{m+1} 2 \left[\frac{(2\ell'+1)(2\ell+1)}{(2\lambda+1)(\ell'+m')} \times \right.$$

$$\left. \left. \times \frac{(\lambda+\mu)!(\lambda-\mu)!4\pi}{(\ell'-m')!(\ell+m)!(\ell-m)!} \right]^{1/2} \right\} \qquad (C-33)$$

- APÊNDICE D -

O MÉTODO DE RECORRÊNCIA[23]

Procuraremos descrever brevemente, como podemos obter a densidade de estados local a partir do método de recorrência. Um desenvolvimento bastante claro e detalhado pode ser encontrado na referência 39 .

O método de recorrência, é bastante apropriado para o estudo da densidade de estados local num sistema " tight--binding", pois nos permite reduzir um problema tridimensional, envolvendo um grande número de átomos, ao de uma cadeia linear finita, preservando a informação relevante, proveniente do arranjo na vizinhança do átomo considerado. No procedimento, substituimos o conjunto $\{\phi_\lambda\}$ de orbitais localizados por uma nova base $\{|u_n>\}$, onde a Hamiltoniana possui a representação tridiagonal e a partir da qual são facilmente calculados os elementos diagonais da função de Green :

$$G_0(E) = < u_0|[E - H]^{-1}|u_0 > \qquad \text{(D-1)}$$

Uma matriz tridiagonal, é tal que são não nulos somente os elementos da diagonal principal e das duas sub-diagonais : acima à direita e abaixo à esquerda. Uma vez obtida a função $G_0(E)$, podemos calcular a densidade local de estados, atribuindo à energia E uma parte imaginária positiva infinitesimal na forma :

$$n(E) = \pi^{-1} I_m \{G_0(E)\} \qquad \text{(D-2)}$$

Vale ressaltar que, se fôssemos utilizar diretamente a Hamiltoniana LCAO descrita no Capítulo III, seria extremamente difícil obtermos a matriz inversa $(E1-H)^{-1}$. É por isto que escolhemos uma nova base ortonormal $\{|u_n>\}$, $n = 0,1,2...$, cujo primeiro estado, $|u_0>$, escolhemos como orbital particular ϕ_λ, para o qual queremos calcular a densidade de estados local. Uma vez escolhido $|u_0>$, definimos o estado seguinte $|u_1>$ como :

$$b_1|u_1> = H|u_0> - a_0|u_0> \qquad \text{(D-3)}$$

De maneira similar, geramos o resto do conjunto de funções de base $|u_n>$, através da relação de recorrência da qual, a expressão acima é o primeiro termo :

$$b_{n+1}|u_{n+1}> = H|u_n> - a_n|u_n> - b_n|u_{n-1}> \qquad \text{(D-4)}$$

Os coeficientes reais a_n e b_n que aparecem nesta expressão, são determinados impondo-se que o conjunto de vetores de base $\{|u_n>\}$ seja ortonormal.

Note-se que, a nova base $\{|u_n>\}$ é definida através de operações sucessivas de H a partir de $|u_0>$. A importância deste método está no fato dele conseguir ressaltar de forma simples, a informação local, ou seja, de ligar cada estado, somente aos estados anterior e posterior, como pode ser visto pela expressão D-4. Por exemplo, suponhamos que a Hamiltoniana "tigh-binding" H, envolva somente a interação entre vizinhos mais próximos. Assim, a primeira aplicação de H em $|u_0>$, dada por D-3, cria um orbital $|u_1>$

localizado na primeira camada de vizinhos mais próximos de $|u_0>$. O processo continua, atingindo camadas sucessivas de vizinhos através da aplicação repetida de H na função de base $|u_n>$, conforme a relação geral D-4. Desta forma, o vetor de base $|u_n>$ se estende a regiões cada vez mais distantes do orbital inicial, à medida que n cresce, fornecendo coeficientes a_n e b_n que se tornam cada vez menos significantes na determinação da densidade local de estados, n(E) , para o orbital considerado. Podemos assim, fixar um valor n = LL a partir do qual desprezamos as contribuições de $|u_n>$. O valor de LL foi variado na Seção IV-B entre 10 e 14.

A informação essencialmente necessária para efetuar o cálculo da densidade local de estados através do método de recorrência é somente o conjunto de coeficientes a_n e b_n determinados para um dado $|u_0>$. Multiplicando a expressão D-4 à esquerda por $|u_n>$, $|u_{n-1}>$, $|u_{n+1}>$, etc., obtemos :

$$a_n = < u_n|H|u_n > \qquad \text{(D-5)}$$

$$b_n = < u_{n-1}|H|u_n > \qquad \text{(D-6)}$$

$$b_{n+1} = < u_{n+1}|H|u_n > \text{ que é equivalente a } b_n = < u_n|H|u_n - 1 > \qquad \text{(D-7)}$$

$$< u_n|H|u_m > \quad \text{se} \quad n \neq m \qquad \text{(D-8)}$$

Como na nova base $\{|u_n>\}$ os elementos da Hamiltoniana são da forma acima, a matriz H possui a forma tridiagonal :

$$H = \begin{bmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & \cdots & & & \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & 0 & \cdots & & \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & 0 & 0 & \cdots & \\ 0 & 0 & b_3 & a_3 & b_4 & 0 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \qquad (D\text{-}9)$$

Assim podemos calcular facilmente a função de Green $G_0(E) = \langle u_0 | [E - H]^{-1} | u_0 \rangle$ necessária segundo a expressão D-2 para calcular a densidade de estados local para o orbital Φ_λ a partir da matriz :

$$E1 - H = \begin{bmatrix} E-a_0 & b_1 & 0 & 0 & \cdots \\ -b_1 & E-a_1 & -b_2 & 0 & \cdots \\ 0 & -b_1 & E-a_2 & -b_3 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \qquad (D\text{-}10)$$

Notemos que para o cálculo da densidade de estados local não é necessário obter toda a matriz inversa $[E1-H]^{-1}$ mas somente o primeiro elemento $G_0(E)$. Este pode ser obtido pelo processo usual de inversão de natriz ou seja, é dado pela razão entre o seu cofator e o determinante da matriz :

$$\langle u_0 | [E - H]^{-1} | u_0 \rangle = \frac{\det|D_1|}{\det|D_0|} \qquad (D\text{-}11)$$

onde D_0 é o determinante da matriz $(E1 - H)$ inteira e D_1 é o determinante da matriz resultante através da eliminação da primeira linha e coluna de D-14. Finalmente a partir de expressão de Cauchy de um determinante obtemos :

$$\frac{\det|D_n|}{\det|D_{n+1}|} = E - a_n - \frac{b2_{n+1}}{\dfrac{\det|D_{n+1}|}{\det|D_{n+2}}} \qquad \text{(D-12)}$$

Nesta expressão genérica D_n é o determinante da matriz $(E1 - H)^{-1}$ com as n primeiras linhas e colunas removidas. Assim, usando D-15 e D-16 a expressão de $G_0(E)$ pode ser escrita na forma de uma fração continuada :

$$G_0(E) = \langle u_0|(E1 - H)^{-1}|u_0 \rangle = \cfrac{1}{E - a_0 - \cfrac{b_1^2}{E - a_1 - \cfrac{b_2^2}{E - a_2 - \cfrac{b_3^2}{E - a_3 - \cdots}}}} \qquad \text{(D-13)}$$

Conforme mencionamos, é usual fixar um valor $n = LL$ a partir do qual podemos truncar a fração continuada. Isto significa que a matriz $(E1 - H)$ foi escolhida finita (tendo as dimensões de LL escolhido) ao invés de uma incômoda matriz infinita.

Note-se que, o procedimento calcula a densidade de estados para o dado orbital ϕ_λ inicial. É por isto que na Seção IV-B é possível obter a densidade de estados para cada um dos cinco orbitais d (repetimos o processo acima descrito tomando como estado inicial, um por vez, cada um dos cinco). A densidade local de estados total no átomo em consideração é obtida então como a soma das densidades de estado por orbital.

- APÊNDICE E -

AUTOCONSISTÊNCIA PARA ATINGIR NEUTRALIDADE DE CARGA

Utilizando a unidade eV para a energia obtemos, a partir da equação IV-1 dos parâmetros da Tabela IV-1, as seguintes expressões para as densidades de estados s respectivamente do Fe e do Zr :

$$D_s(E) = 0.05445\ E^{1/2} \quad \text{p/o Fe}$$
$$D_s(E) = 0.06535\ E^{1/2} \quad \text{p/o Zr} \qquad \text{(E-1)}$$

Logo, o número de ocupação da banda s por spin segundo a equação IV-2 é :

$$n_s = \begin{cases} 0.01815\ E_F^{3/2} & \text{p/o Fe (a)} \\ 0.02178\ E_F^{3/2} & \text{p/o Zr (b)} \end{cases} \qquad \text{(E-2)}$$

Calculando inicialmente para o Fe , temos a partir da densidade de estados da Figura IV-2 .

$$E_F = -\ 0.0725\ \text{Ry} \longrightarrow n_d = 3.58836 = \text{nº de ocupação da banda d}$$

Logo, a energia de Fermi com relação ao fundo da banda s conforme esquematizado na Figura IV-1, e tomando o valor de $E_o = -\ 0.093$ Ry a partir da RAA[22], é :

$$E_{Fs} = E_d + |E_o| - |E| = 7.895\ \text{eV}$$

Com este valor para a energia de Fermi podemos voltar à expressão E-2.a e encontrar o número de ocupação da banda s por spin na energia de Fermi :

$$n_s = 0.40261$$

Desta forma, o número de ocupação total na energia de Fermi $E_F = 0.0725$ fica $n = n_s + n_d = 3.99097 \cong 4 =$ nº de elétrons de valência por spin para o Fe .

Calculando da mesma forma para o Zr temos :

$$E = -0.0725 \text{ Ry} \longrightarrow n_d = 1.73970$$

$$E_{Fs} = E_d - |E| = 6.222 \text{ eV}$$

Voltando à expressão E-2.b temos : $n_s = 0.3803$.
Assim : $n = n_s + n_d = 2.07773 \cong 2 =$ nº de elétrons de valência por spin para o Zr.

Como temos um ligeiro excesso de elétrons no Zr , o nível de Fermi E_F difere um pouco de -00725 . No entanto, a discrepância com relação à neutralidade de carga é pequena mostrando que, neste caso particular, o valor de E_o extraído do RAA já está bastante próximo do autoconsiste.

- REFERÊNCIAS -

1. R.L. MÖSSBAUER, Z. Phys. 151 124 (1958).
2. E.N. KAUFMANN e R.J. VIANDEN, Rev. Mod. Phys. 51, 161 (1979).
3. K. KRUSCH e M. FORKER, Z. Phys. B 37, 225 (1980).
4. T.P. DAS e M. POMERANTZ, Phys. Rev. 123, 2070 (1961).
5. M. PIECUCH e C. JANOT, Hyp. Int. 5, 69 (1977).
6. L. AMARAL, F.P. LIVI e A.A. GOMES, Anais da Academia Brasileira de Ciências 56, 17 (1984).
7. D.W. BULLET in "Solid State Physics" ed. H. Ehrenreich, F. Seitz e D. Turnbull (New York : Academic) 35, 129 (1980).
8. O.K. ANDERSEN, Solid State Commun. 13, 133 (1973); Phys. Rev. B12,3060 (1975); in "The Electronic Structure of Complex Systems", ed. P. Phariseau e W.M. Temmerman(Plenum Publishing Corporation, 1984);
   O.K. Andersen e O. Jepsen, Physica B, 91, 317 (1977).
9. H.C. VERMA, J.C. CHAPPERT e G.N. RAO, Hyp. Int. 11, 45 (1981).
10. M.H. COHEN e F. REIF in "Solid State Physics" ed. F. Seitz e D. Turnbull (New York Academic) 5, 322 (1957).
11. G.K. WERTHEIM, "Mössbauer Effect: Principles and Applications" (Academic Press, New York, 1964).
12. E.F. PESSOA, F.A.B. COUTINHO e O. SALA, "Introdução à Física Nuclear", (McGraw-Hill do Brasil: Ed. da Universidade de São Paulo) 87 (1978).
13. J.C. SLATER e G.F. KOSTER, Phys. Rev. 94, 1498 (1954).
14. M. WEISSBLUTH - "Atoms and Molecules" (Academic Press , 1978).

15. D.W. BULLET, ROGER HAYDOCK, VOLKER HEINE e M.J. KELLY, "Solid State Physics" ed. H. Ehrenreich, F. Seitz e D. Turnbull (New York: Academic) 35 (1980).

16. E. WIGNER e F. SEITZ, Phys. Rev. 43, 804 (1933).

17. W.A. HARRISON, "Electronic Structure and the Properties of Solids" (W.H. Freeman and Co., San Francisco,1980).

18. E. WIGNER e F. SEITZ, Phys. Rev. 46, 509 (1934).

19. A.R. MACKINTOSH e O.K. ANDERSEN, in "Electrons at the Fermi Surface" ed. Springford (Cambridge Univ. Press 1980), Cap. 5.

20. L.F. MATTHEISS, Phys. Rev. 134, 477 (1964)

21. V.L. MORUZZI, J.F. JANAK e A.R. WILLIAMS, Pergamon Press, New York, 477 (1978).

22. L. HODGES, R.E. WATSON and H. EHRENREICH, Phys. Rev. B5 3953 (1972).

23. R. HAYDOCK, V. REINE e J. KELLY, J. Phys. C (Solid State Phys.) 5, 2845 (1972).

24. S. FROTA-PESSÔA, Phys. Rev. B28, 3753 (1983).

25. N.W. ASHCROFT e N.D. MERMIN, "Solid State Physics" - (Holt, Renihart e Winston, 1976).

26. S. FROTA-PESSÔA, "Cálculo da Densidade de Estados em Ligas Binárias Amorfas de Metal de Transição; uma Aplicação a α-ZrCu e α-ZrNi" - Tese de Livre-Docência apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo - 1983).

27. V.L. MORUZZI, comunicação privada.

28. F. HERMAN and S. SKILLMAN, "Atomic Structure Calculations" (Englewood Cliffs, N.J. : Prentice Hall, 1962).

29. R. HAYDOCK e M. KELLY, Surf. Sci 38, 139 (1973).

30. M. PIECUCH e C. JANOT, J. Phys. Chem. Solids 36, 1135 (1975)

31. Kazunori Watari, Tese de Doutoramento, "Modelo do Sub--Aglomerado Molecular no Método do Espalhamento Múltiplo" - IFUSP/1980.

32. A. MESSIAH, "Quantum Mechanics", (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1961), vol. 1, Apêndice.

33. G. ARFKEN, "Mathematical Methods for Physicists" (Academic Press, New York, 1968) Cap. 11.

34. M.E. ROSE, "Elementary Theory of Angular Momentum",John Wiley e Sons, Inc., London (1957), pg 61, 62 e referências que alí constam.

35. J.D. JACKSON, Classical Electrodynamics, John Willey e Sons, Inc., New York (1962) pg 742.

36. O.K. ANDERSEN e R.G. WOOLEY, Mol. Phys. 26, 905 (1973).

37. G. ARFKEN, "Mathematical Methods for Physicists" (Academic Press, New York, 1968) pg 586.

38. M.E. ROSE,"Elementary Theory of Angular Momentum", John Wiley e Sons, Inc., London, pg 39 (1957).

39. W. MIYAKAWA, "Densidade de Estados em Ligas Amorfas de Mo-Ru" - Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo.